

Zwei- und dreizählige optisch aktive Chelatliganden – Metallchiralität

Dissertation
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von

Andreas Köllnberger

aus Mögling

2002

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. H. Brunner

Promotionsgesuch eingereicht am: 23.10.2002

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 07.11.2002

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Liefländer

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. N. Korber

Prof. Dr. A. Pfitzner

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1999 bis Oktober 2002 am Lehrstuhl Prof. Dr. H. Brunner, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.

Meinem hochgeschätzten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. Brunner

danke ich an dieser Stelle sehr herzlich für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, für die vielen Anregungen und seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

Für meine Eltern

Alles, was die Natur selbst anordnet, ist zu irgendeiner Absicht gut. Die ganze Natur überhaupt ist eigentlich nichts anderes, als ein Zusammenhang von Erscheinungen nach Regeln; und es gibt überall keine Regellosigkeit.

Immanuel Kant (1724-1804)

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung und Zielsetzung	1
II	Theoretischer Teil	11
1	Epimerisierung	11
1.1	Allgemeines	11
1.2	Mathematische Grundlagen von kinetischen Messungen	14
2	Koaleszenz	17
2.1	Allgemeines	17
2.2	Mathematische Grundlagen der Koaleszenz	19
III	Ergebnisse und Diskussion	21
1	Liganden	21
1.1	Zweizählige N,N- und N,O-Liganden	21
1.2	Dreibeinliganden	22
1.2.1	Vorstufe 2-Brom-6-methylpyridin	22
1.2.2	Vorstufen 2-Menthyl-6-methylpyridin und 2-Bornyl-6-methylpyridin	23
1.2.3	Ligand HCpNP	24
	A) Synthese	24
	B) Kristallstruktur	26
	C) Nebenprodukte bei der Synthese	27
	D) Racematspaltung über diastereomere Komplexe	29
	E) Zusammenfassung	36
1.2.4	Ligand HMentCpNP	37
	A) Synthese und Diastereomerentrennung	37
	B) Kristallstruktur	40
	C) NMR-Spektren	42
	D) Zusammenfassung	42

1.2.5 Ligand HBornCpNP	46
A) Synthese	46
B) NMR-Spektren	47
C) Zusammenfassung	49
1.2.6 Dreizählige Liganden – Zusammenfassung	49
1.3 Zweizählige N,P-Liganden	51
1.3.1 Ligand Ment ⁱ PrNP	51
A) Synthese	52
B) Diastereomerentrennung	53
1.3.2 Ligand Ment ⁱ PrNP·BH ₃	53
A) Synthese	53
B) Diastereomerentrennung	54
2 Metallkomplexe	57
2.1 Metallkomplexe mit zweizähligen Liganden	57
2.1.1 Allgemeines	57
2.1.2 Cp*Rh(pepy)Br und Cp*Rh(pepy)I	58
A) Synthese	58
B) Kristallstrukturen	59
C) Epimerisierung	62
2.1.3 CpRh(pesa)Cl	65
A) Synthese	65
B) Kristallstruktur	66
C) Epimerisierung	68
D) Zusammenfassung	70
2.1.4 Cp*Rh(beapy)Cl, Cp*Ir(beapy)Cl	71
A) Synthese	71
B) Kristallstrukturen	72
2.2 Metallkomplexe mit Dreibeinliganden	74
2.2.1 Allgemeines	74
2.2.2 HMentCpNPRh	76
A) Synthese	76
B) NMR-Spektren	77

2.2.3	HBornCpNPRh	80
	A) Synthese	80
	B) NMR-Spektren	81
2.2.4	Zusammenfassung	83
3.	Katalysen	84
3.1	Allgemeines	84
3.2	Hydrierung von Ketopantolacton	84
3.2.1	Allgemeines	84
3.2.2	Ergebnisse und Diskussion	85
3.3	Transferhydrierung	86
3.3.1	Allgemeines	86
3.3.2	Ergebnisse und Diskussion	86
3.4	Weitere Katalysen	87
V Experimenteller Teil		89
1	Allgemeines	89
1.1	Arbeitsbedingungen	89
1.2	Analytik	90
2	Synthesen	92
2.1	Vorstufen	92
2.1.1	2-Brom-6-methylpyridin	92
2.1.2	2-Menthyl-6-methylpyridin	95
2.1.3	2-Bornyl-6-methylpyridin	96
2.1.4	6,6'-Dimethylfulven	98
2.2	Zweizählige N,N- und N,O-Liganden	99
2.3	Zweizählige N,P-Liganden	103
2.3.1	Ment ⁱ PrNP	103
2.3.2	Ment ⁱ PrNP·BH ₃	104
2.4	Dreibeinliganden	106
2.4.1	HCpNP	106
2.4.2	HMentCpNP	108

2.4.3	HBornCpNP	110
2.5	Metallkomplexe	112
2.5.1	[(NMe ₂ pea-H)Pd(CpNP)]PF ₆	112
2.5.2	Austausch von Chlorid in Cp*Rh(pepy)Cl	114
2.5.3	CpRh(pesa)Cl	116
2.5.4	Cp*Rh(beapy)Cl, Cp*Ir(beapy)Cl	117
2.5.5	[MentCpNPRhCl]Cl	118
2.5.5	[BornCpNPRhCl]Cl	120

VI Zusammenfassung

123

VII Anhang

127

1	Bis(2-dimethylamino-6-methylpyridin-5-yl)methan	127
1.1	Synthese	127
1.2	NMR-Spektren	128
1.3	Kristallstruktur	129
1.4	Zusammenfassung	130
2	Kristallographische Daten	131
2.1	HCpNP	131
2.2	[(NMe ₂ pea-H)Pd(CpNP)]PF ₆	132
2.3	HMentCpNP	133
2.4	Cp*Rh(pepy)Br	133
2.5	Cp*Rh(pepy)I	134
2.6	CpRh(pesa)Cl	135
2.7	Cp*Rh(beapy)Cl	136
2.8	Cp*Ir(beapy)Cl	136
2.9	Bis(2-dimethylamino-6-methylpyridin-5-yl)methan	137
3	Abkürzungsverzeichnis	139

VII Literaturverzeichnis

141

I Einleitung und Zielsetzung

„Die notwendige und hinreichende Bedingung für die Existenz von Enantiomeren ist die, dass die Spiegelung an einer Ebene das Molekelmodell in ein damit nicht identisches überführt, d.h. in eines, das durch Translationen und Drehungen allein nicht mit dem ursprünglichen zur Deckung gebracht werden kann.“¹

Trifft diese Tatsache zu, spricht man von Chiralität. Um die Aufgabe zu bewältigen, Enantiomere in zwei Klassen „rechts“ und „links“ einzuteilen, haben Cahn, Ingold und Prelog die (R)/(S) Nomenklatur eingeführt.² Dieses System weist Atomen (Liganden) Prioritäten zu und erlaubt durch topologische Analyse chiraler Moleküle eine Unterteilung in rechts (R) und links (S). Das Phänomen ist jedoch nicht auf molekulare Teilchen beschränkt, sondern tritt auch in Gegenständen des täglichen Lebens sowie in der Tier- und Pflanzenwelt auf.³ Allgemein können Objekte durch mathematische Symmetrieüberlegungen in die zwei Gruppen eingeteilt werden.⁴ Um die Prioritäten von Liganden in Übergangsmetallkomplexen mit polyhapto-gebundenen Liganden festlegen zu können, muss das Cahn-Ingold-Prelog-System erweitert werden.^{5,6} Nimmt man zum Beispiel den ersten, in seine Enantiomere getrennten, konfigurationsstabilen, pseudo-tetraedrischen und damit zum asymmetrischen Kohlenstoff analogen Komplex mit vier verschiedenen Substituenten (Abbildung 1), werden die Ligandenprioritäten folgendermaßen verteilt: $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ wird nach Tirouflet als Pseudoatom mit der Atomnummer 30 ($= 5 \cdot 6$) die Priorität eins zugeordnet. Dann folgen $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (15), $-\text{NO}$ (7) und $-\text{CO}$ (6) mit der Abfolge zwei, drei und vier.^{7,8}

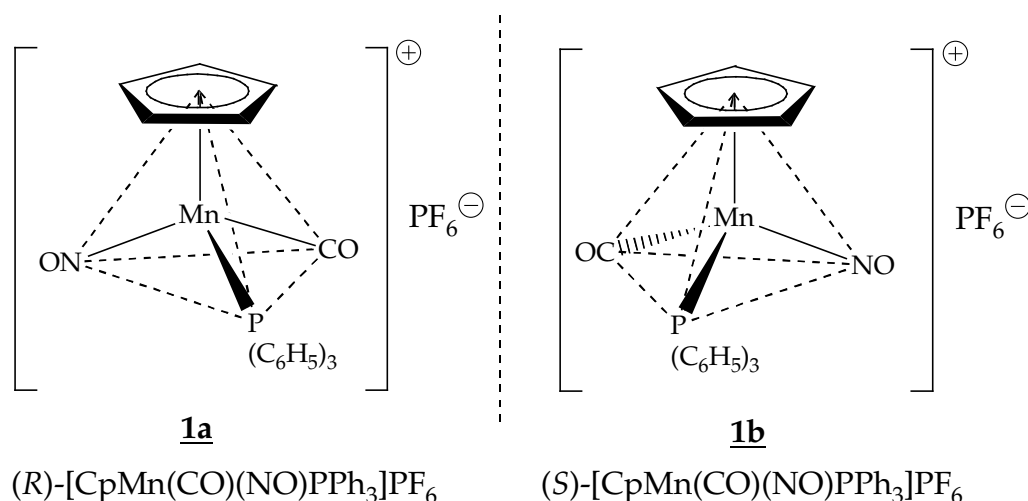
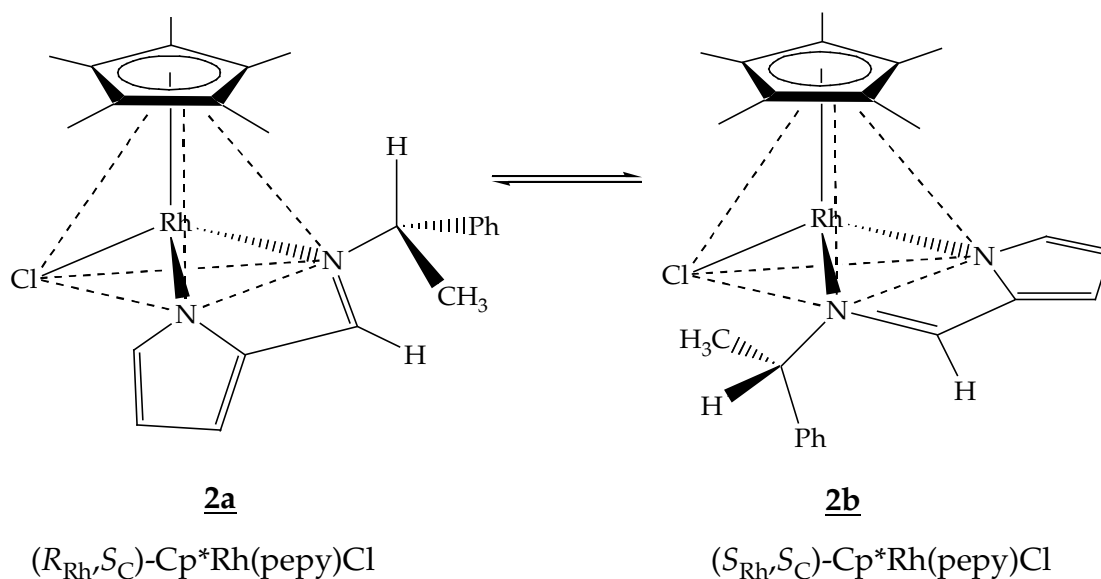


Abbildung 1: Enantiomere Mangankomplexe.

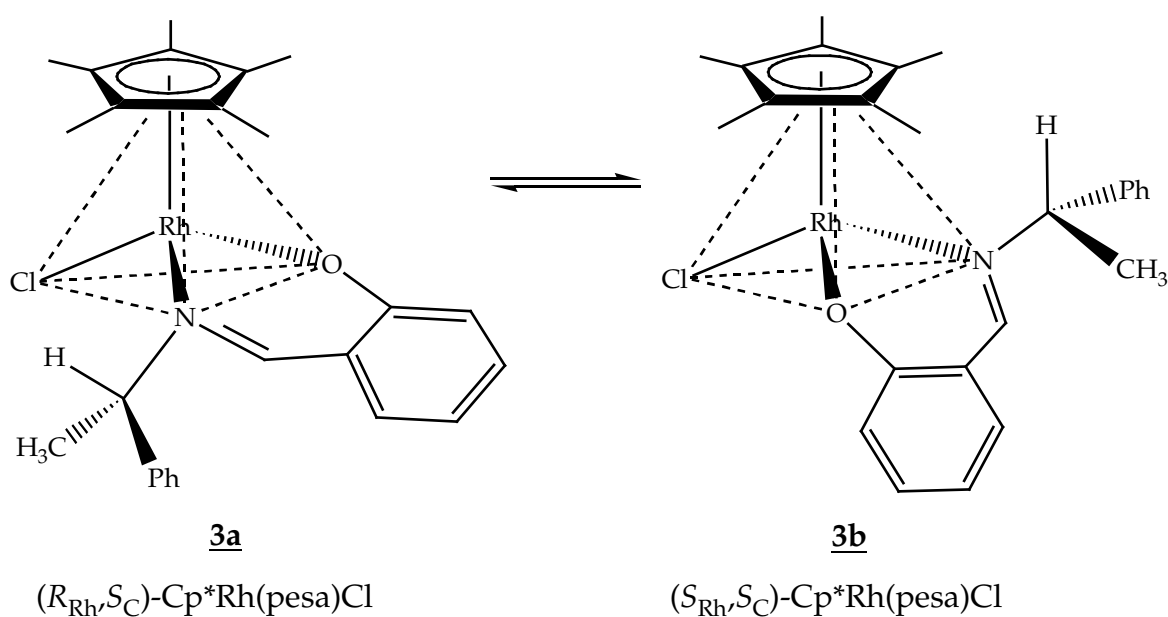
In festem Zustand sind Komplexe dieser Art konfigurationsstabil, während sie in Lösung racemisieren bzw. epimerisieren können und sich ein Gleichgewicht zwischen (R_{Metall}) und (S_{Metall}) einstellen kann, welches man aufgrund der damit verbundenen Änderung des Drehwerts mit Hilfe polarimetrischer Messungen verfolgen kann. Metallorganische Komplexe sind in der Regel farbig, was zu einer verminderen Lichtdurchlässigkeit führt. Deshalb werden verdünnte Lösungen benötigt, deren Sauerstoffempfindlichkeit dazu führt, dass diese Untersuchungsmethode nur bedingt angewandt werden kann.⁹

Bei diastereomeren Komplexen lässt sich die Konfigurationsänderung auch durch zeitabhängige Integration geeigneter NMR-Signale verfolgen. Das setzt natürlich voraus, dass die Diastereomere vorher getrennt wurden. Wird diese Instabilität der Metallkonfiguration nicht bedacht, kann dies zu einer Fehlinterpretation der Untersuchungsergebnisse führen.^{10, 11} Manche Komplexe sind bezüglich der Konfiguration am Zentralmetall so labil, dass sich ein Gleichgewicht bei Temperaturen um 0 °C mit Halbwertszeiten im Bereich von Millisekunden bis einigen Minuten einstellt.^{12, 13, 14} Durch Tieftemperatur-NMR-Experimente konnte zum Beispiel für die Epimerisierung des diastereomerenreinen Komplexes ($R_{\text{Rh}}, S_{\text{C}}$)-Cp* Rh(pepy)Cl **2**, bei –50 °C eine Halbwertszeit von 19.4 Minuten ermittelt werden (Schema 1).



Schema 1: Epimerisierung von $\text{Cp}^*\text{Rh(pepy)Cl}$ **2**.

Erfolgt die Konfigurationsänderung noch rascher, steht für den Bereich relativ schneller Reaktionen die Methode der Koaleszenzmessung zur Verfügung. Hierbei kann mit Hilfe diastereotoper Sonden die Epimerisierungsgeschwindigkeit von Komplexen bestimmt werden, ohne dass vorher eine Trennung in die Diastereomeren erfolgen muss. Für den Komplex $\text{Cp}^*\text{Rh(pesa)Cl}$ konnten auf diese Weise Halbwertszeiten von 28 bzw. 6.7 ms für Hin- und Rückreaktion berechnet werden (Schema 2).



Schema 2: Epimerisierung von $\text{Cp}^*\text{Rh(pesa)Cl}$ **3**.

In Abbildung 2 ist schematisch ein oktaedrischer Phosphanmetallkomplex dargestellt, an dem ein prochirales Substrat $RR'C=X$ in ein chirales Produkt umgewandelt wird. Meistens werden bei enantioselektiven Katalysen Verbindungen verwendet,

deren Chiralität von den Substituenten oder dem Chelatgerüst des Liganden herrührt (Positionen 1 in Abbildung 2). Damit ist das induzierende Chiralitätszentrum relativ weit vom Metallatom, an dem die Katalyse abläuft, entfernt. Trotzdem gibt es viele Reaktionen, die mit außergewöhnlich hoher Enantioselektivität verlaufen.^{15, 16, 17, 18}

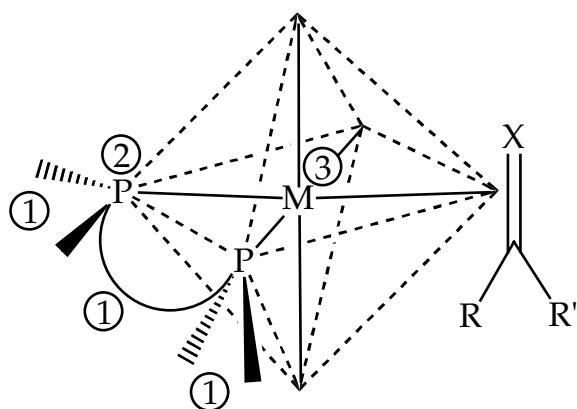


Abbildung 2: Oktaedrischer Phosphanmetallkomplex-Katalysator.

Bringt man die chirale Information näher an das Zentralmetall (Position 2 in Abbildung 2), gelangt man zu optisch aktiven Phosphanen, den Horner-Phosphanen (Abbildung 3).^{19, 20} Im Monsanto-Aminosäureprozess wird zum Beispiel der Dipamp-Ligand 5 zur Herstellung von L-Dopa eingesetzt.²¹

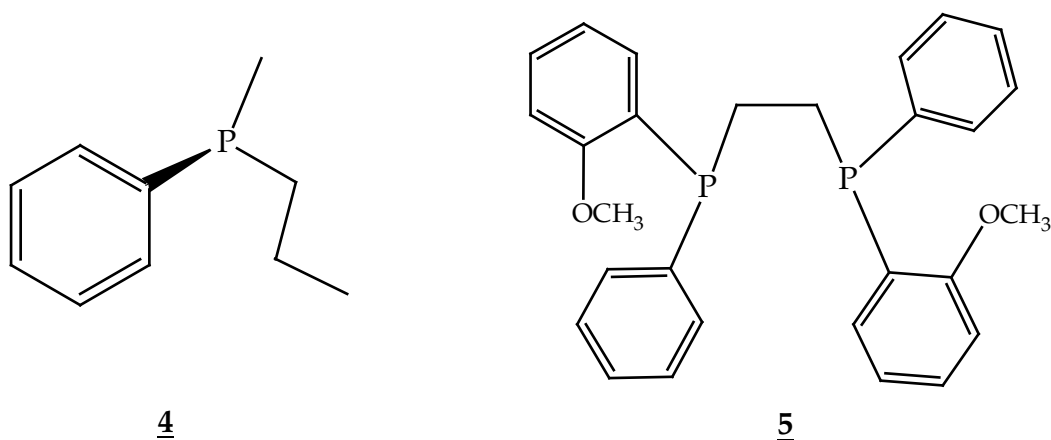
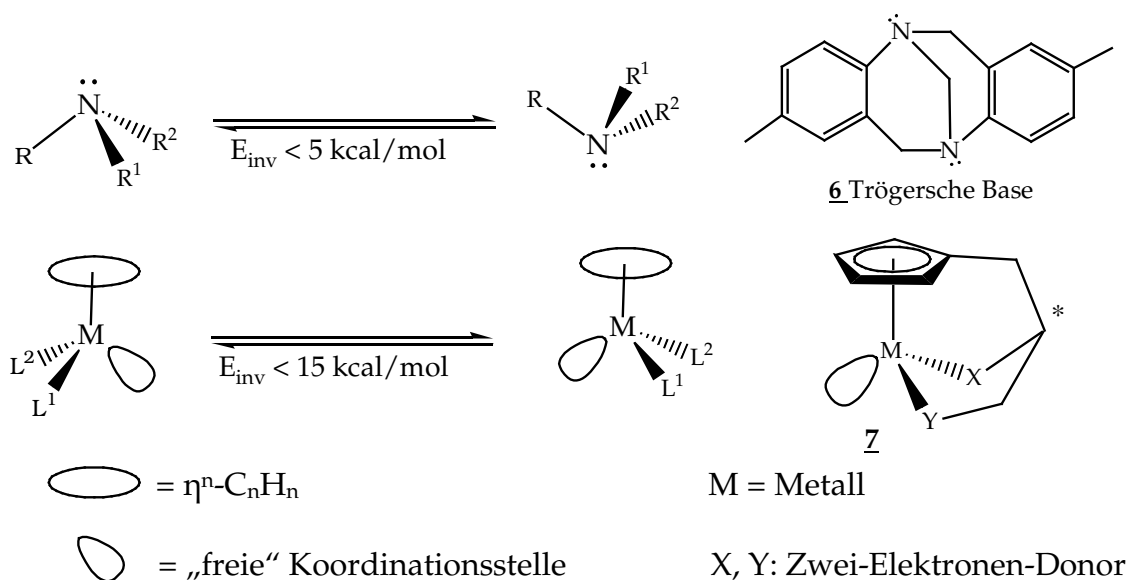


Abbildung 3: Beispiele für chirale Phosphane.

Das Metallatom des Katalysators selbst (Position 3 in Abbildung 2) wäre der kürzest mögliche Abstand zwischen dem induzierenden Chiralitätszentrum und dem Substrat, das umgesetzt werden soll. Metallorganische Komplexe mit dreibeiniger Klavierstuhlgeometrie können in Lösung nach Dissoziation eines Liganden analog zu Aminien leicht ihre Konfiguration am Zentralmetall ändern. Um diese Inversion zu verhindern, besteht die Aufgabe und das Ziel dieser Arbeit darin, das Chiralitätszentrum am Metall zu stabilisieren (Schema 3). Analog zur Trögerschen Base **6** soll das Ligandengerüst um das Zentralmetall so gebaut werden, dass eine Inversion durch die starre Anordnung verhindert wird (Verbindung **7** in Schema 3).

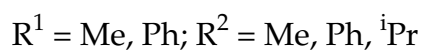
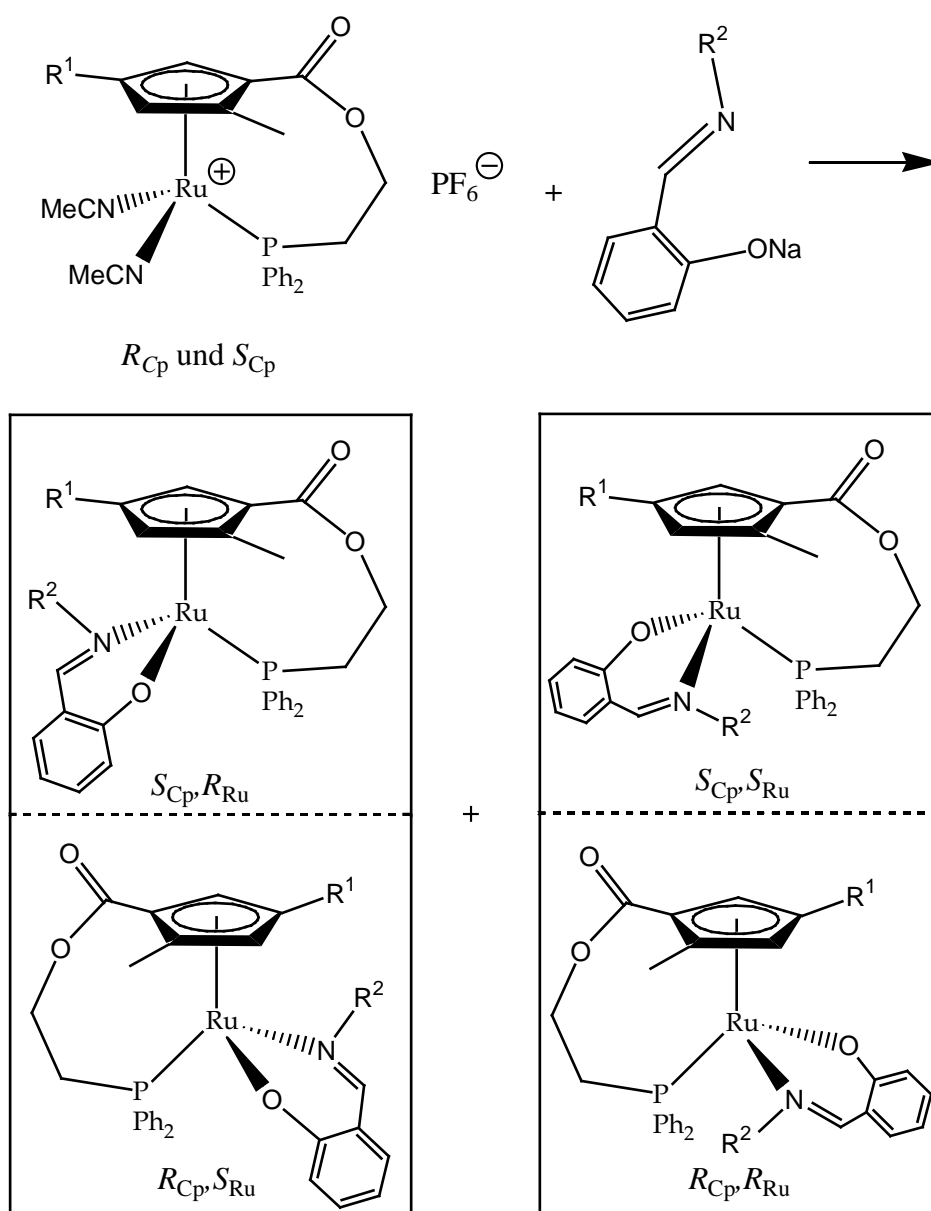


Schema 3: Verankerung des Chiralitätszentrums.

Selbst wenn sich in der Katalyse ein Arm des Liganden (X oder Y) vom Zentralmetall lösen sollte, ist die Rekombination durch den (*)-Kohlenstoff so fixiert, dass nur eine diastereomere Form entstehen kann. Infolgedessen ist Verbindung **7** ein Komplex, bei dem die chirale Information am Metall während der Katalyse nicht verloren gehen würde.²²

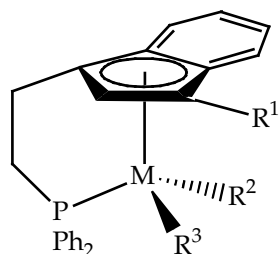
Zur Zeit wird von mehreren Arbeitsgruppen versucht, dieses Ziel durch geeignete Liganden zu erreichen. Ein erster Schritt ist die Anbindung eines Arms an den Cyclopentadienylring. S. Takahashi et. al. synthetisieren Rutheniumkomplexe mit einem Anker, der vom Cyclopentadienylring zum Metall bindet (Schema 4).²³

Zusätzlich befinden sich am Cp Ring zwei weitere Substituenten, wodurch das System planare Chiralität besitzt. Die Konfiguration am Metallzentrum wird neben dem Anker noch von einem zweizähligen NO-Liganden determiniert. Durch geeignete Wahl der Reste R^1 und R^2 werden zwar Diastereomerenüberschüsse von bis zu 99% erreicht, jedoch ist die Metallkonfiguration in Lösung nicht stabil und die Epimerisierung ist analog zu den bereits erwähnten $Cp^*Rh(LL')Cl$ Komplexen schnell.



Schema 4: Diastereomere Rutheniumkomplexe mit planarer Chiralität.

In der Arbeitsgruppe um K. Tani werden ebenfalls Verbindungen synthetisiert, die neben einer η^5 -bindenden Gruppe, meist Indenyl, einen Anker zum koordinierenden Metall ausbilden können (Abbildung 4).^{24, 25, 26, 27} Neben der Metallchiralität sind im



M = Rh, Ir

R¹ = Neomenthyl, Isomenthyl

R², R³ = z.B. [CO]X, Me, I, COMe

Menthyl-/Isomenthylrest und im Indenyl-substituenten Chiralitätselemente vorhanden. Die Länge der Kohlenstoffkette zwischen dem koordinierenden Phosphoratom und dem Indenylrest kann zusätzlich variiert werden. Eine Fixierung der Konfiguration am Metall kann auf diese Weise jedoch noch nicht erreicht werden.

Abbildung 4: Indenylkomplexe mit planarer Chiralität.

Ein ganz ähnliches aber weitergehendes Konzept, die Metallchiralität zu stabilisieren, ist in den Arbeiten der Gruppe um T. R. Ward zu finden.^{28, 29} Der Rhodiumkomplex **8** besitzt nur planare Chiralität (S_p) (Abbildung 5). Er konnte nach vielen erfolglosen Derivatisierungs- und Kristallisationsversuchen nur durch präparative HPLC in seine optischen Antipoden gespalten werden. Bei der Komplexbildung des zweiten Pyrazolstickstoffs des (S_p)-Enantiomers **8** ist durch die räumliche Anordnung der beiden Arme am Arenliganden nur die Bildung eines Diastereomers möglich, was bedeutet, dass ausschließlich eine Metallkonfiguration am Zentralmetall induziert wird.

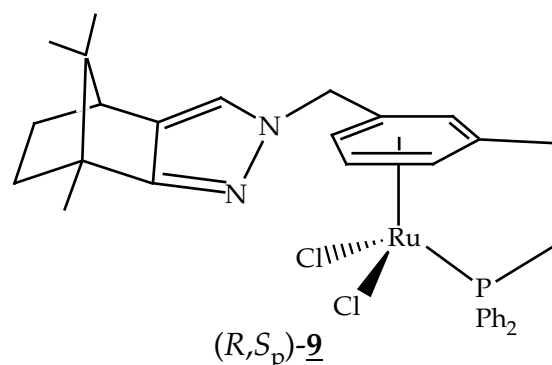
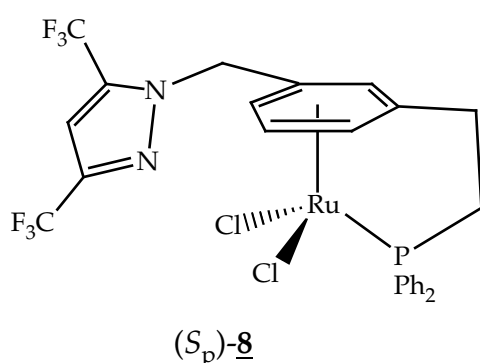


Abbildung 5: Rutheniumkomplexe.

Um das aufwändige Verfahren der Racematspaltung durch HPLC mit chiraler Säule zu vermeiden, wurde Campherpyrazol in den Liganden eingeführt. Bezüglich der planaren Chiralität erhält man bei der Synthese von 9 die Diastereomere in einer 1:1-Mischung. Die Trennung erfolgt mittels Flashchromatographie, was eine erhebliche Vereinfachung gegenüber HPLC darstellt. Komplexiert der Pyrazolstickstoff in (*R,S*_p)-9 ebenfalls an das Zentralmetall, resultieren daraus stabile Diastereomere mit fixierter Metallchiralität.

G. Huttner et. al. beschäftigen sich mit Chelatliganden, die neben einer Cyclopentadienyl-/Indenylfunktion weitere Donoratome, meist Phosphor, enthalten (Abbildung 6).³⁰ Allerdings sind diese Ligandensynthesen recht aufwändig und präparativ anspruchsvoll. Man geht dabei entweder von enantiomerenreinem Epichlorhydrin für 10 oder von funktionalisierten Oxethanderivaten für 11 aus, um zwei- oder dreizählige Produkte zu erhalten.³¹ Vor der Komplexierung an Metalle steht oft der Schritt der Racematspaltung, was einer präparativen Anwendung im Wege steht. Ein weiteres Problem stellt die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen dar, was bisher die Herstellung größerer Mengen solcher tripod-Liganden limitiert. Untersuchungen zur Koordinationschemie wurde mit racemischen Mischungen durchgeführt, wobei das Augenmerk nicht auf der Konfigurationsstabilität lag.

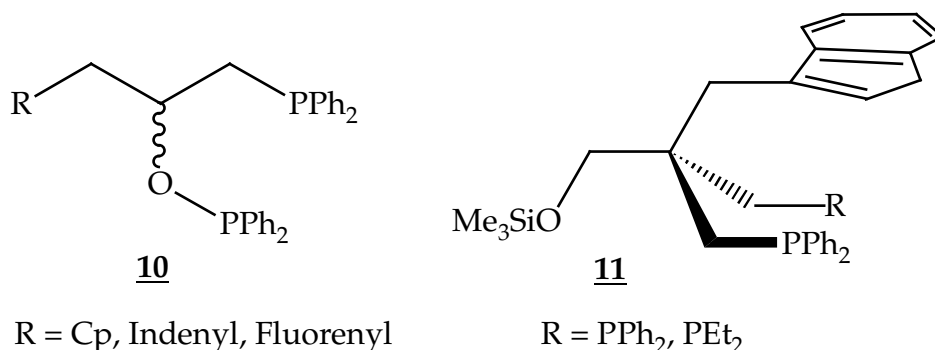


Abbildung 6: Chelatliganden.

In unserer Arbeitsgruppe beschäftigen wir uns unter anderem mit der Synthese dreibeiniger, facial bindender Liganden zur Darstellung von Komplexen mit stabilisierter Metallchiralität für die asymmetrische Katalyse. Von C. Valerio wurden zweizählige und dreibeinige Verbindungen synthetisiert, die bezüglich des asymmetrischen Kohlenstoffs (*) nicht getrennt werden konnten (**12**, **13**, **14** in Abbildung 7).³² D. Mijolović beschreibt in seiner Dissertation die Probleme bei der Darstellung von substituierten 2-Pyridinylphosphanen.³³ Zum einen stellt die Sauerstoffempfindlichkeit des im Molekül enthaltenen Phosphoratoms große Anforderungen an den Experimentator, zum anderen sind die entstehenden Endprodukte meist Öle oder Wachse, wodurch sich eine Reinigung durch Kristallisation erübrigt. In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung diastereomerenreiner Zwei- und Dreibeinliganden beschrieben. Durch Komplexierung der Liganden mit drei unterschiedlichen Armen an Rhodium(III) wird eine einheitliche Konfiguration am Zentralmetall aufgebaut und stabilisiert. Die katalytischen Eigenschaften der Komplexe wurden in verschiedenen Katalysesystemen getestet.

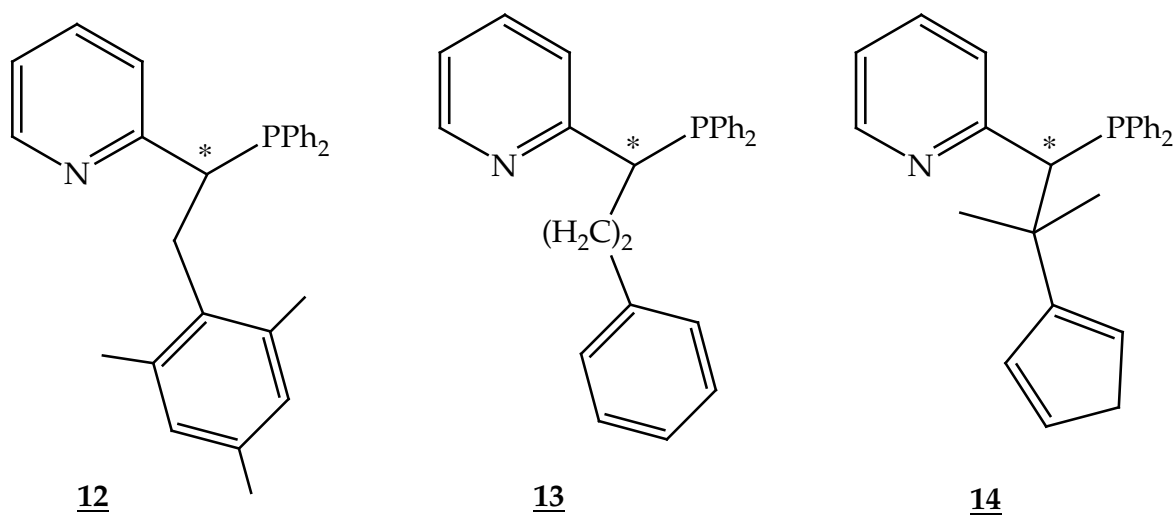


Abbildung 7: Verschiedene N,P-Liganden.

II Theoretischer Teil

1 Epimerisierung

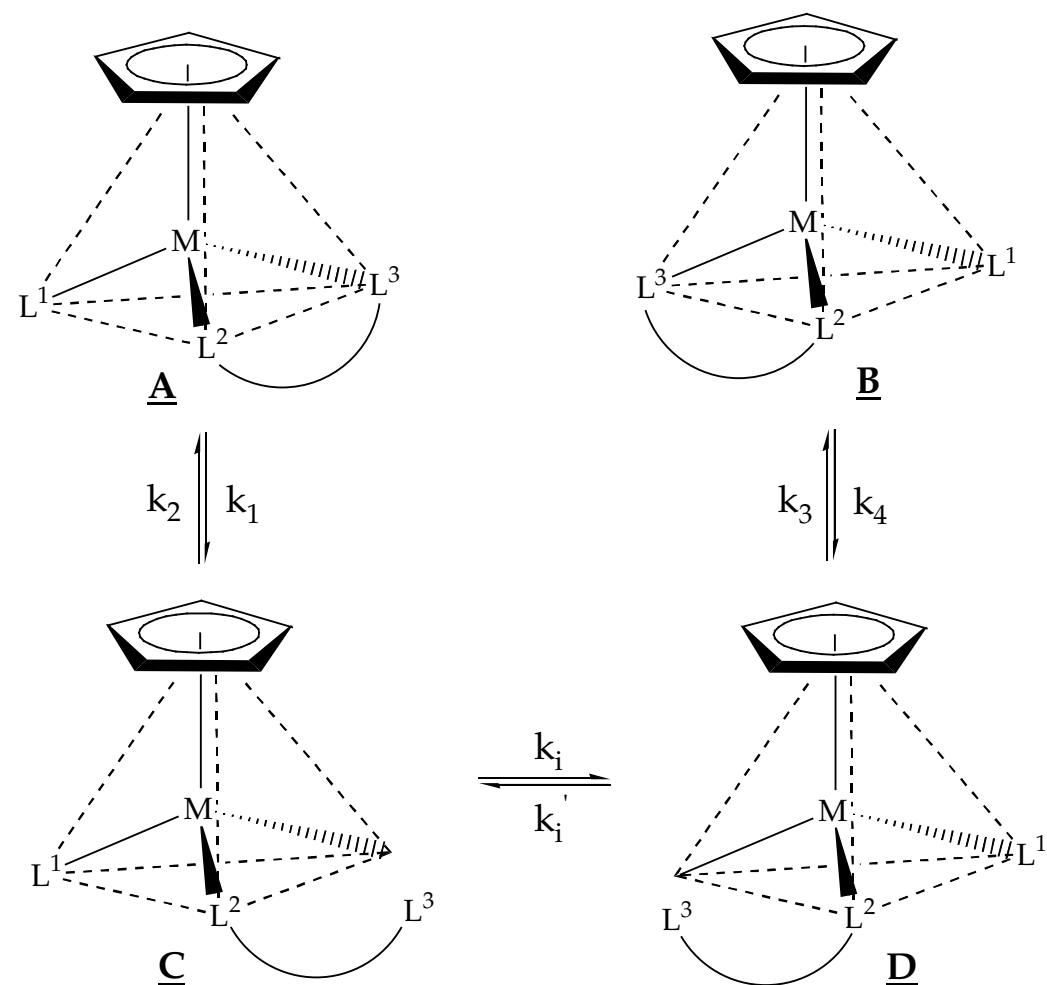
1.1 Allgemeines

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind viele metallorganische Komplexe mit dreibeiniger Klavierstuhlgeometrie in Lösung nicht konfigurationsstabil. In vielen Fällen erfolgt eine schnelle Änderung der Konfiguration. Mit diesen Verbindungen können kinetische Untersuchungen durchgeführt werden.³⁴ Aus den gewonnenen kinetischen und thermodynamischen Daten wird versucht, Rückschlüsse auf den Verlauf und den Mechanismus der Reaktionen zu ziehen.³⁵ Das Auftreten und die Lebensdauer von Zwischenstufen können durch geeignete Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden. Für die Änderung der Konfiguration am stereogenen Metallatom in pseudotetraedrischen Komplexen sind mehrere Möglichkeiten denkbar. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen intramolekularen und intermolekularen Mechanismen, wie an einem Cyclopentadienylkomplex mit einem einzähnigen Liganden L^1 und einem unsymmetrischen Chelatliganden L^2L^3 gezeigt werden soll.

Intramolekulare Mechanismen

- A Erfolgt die Inversion über einen planaren Übergangszustand, befinden sich beide Enden des Chelatliganden und der einzähnige Ligand in einer Ebene. Das Metallatom ist somit nicht mehr chiral. Ein Bruch einer koordinativen Bindung bleibt hier aus.

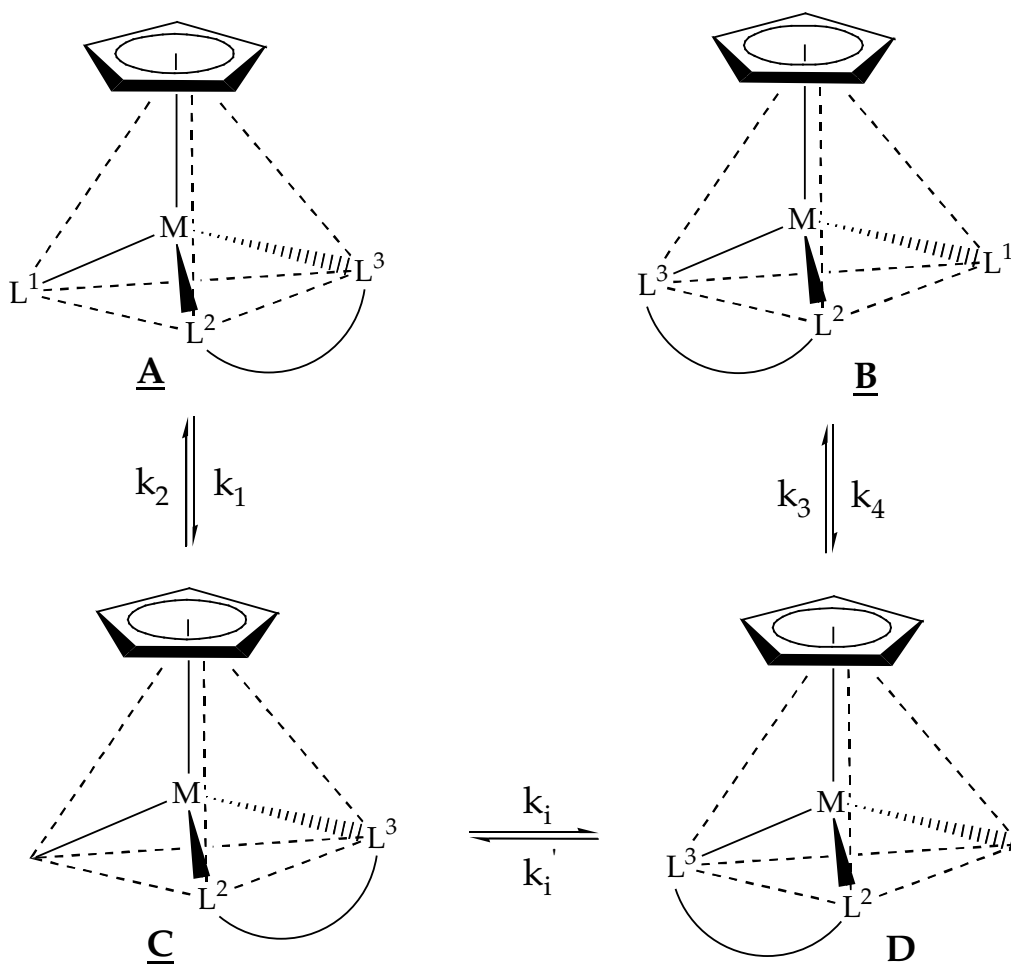
- B** Es besteht die Möglichkeit, dass sich der Chelatring, der zwischen dem Zentralmetall und einem zweizähligen Liganden L^2L^3 gebildet wird, öffnet (Schema 5). Bei diesem Mechanismus wird die Bindung des Chelatliganden zum Metall an einem Ende (L^2 oder L^3) gebrochen. Daraus resultieren die koordinativ ungesättigten Zwischenstufen **C** und **D**. Nach der Inversion kann der abgespaltene Ligandenarm erneut an das Metall koordinieren.



Schema 5: Intramolekulare Epimerisierung über eine Chelatringöffnung.

Intermolekulare Mechanismen

- A** Im Gegensatz zu den intramolekularen Mechanismen, wird in diesem Fall der einzähnige Ligand aus dem Komplex abgespalten (C oder E). Nach der Inversion koordiniert der freigewordene Substituent erneut an das Metallatom, was wiederum zu den Enantiomeren/Diastereomeren A und B führt (Schema 6).

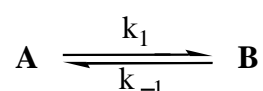


Schema 6: Intermolekulare Epimerisierung durch Abspaltung eines einzähnigen Substituenten.

- B** Wechselt der Cp-Ligand seine Haptizität von η^5 nach η^3 , so muss neben den bisher vorgestellten Mechanismen noch ein assoziativer Reaktionsverlauf berücksichtigt werden. Um den Haptizitätswechsel durchzuführen, müssen weitere Substituenten an das Zentralmetall koordinieren und deshalb ist es notwendig, dass zusätzlich freie Liganden zur Verfügung stehen. Sind assoziative Prozesse an der Epimerisierung beteiligt, sollten sich Reaktionen höherer Ordnung ergeben und gemessene Kinetiken würden bei der Auswertung nach erster Ordnung deutliche Abweichungen ergeben.

1.2 Mathematische Grundlagen von kinetischen Messungen

Unter der Annahme von Reversibilität der einzelnen Teilschritte kann man die Epimerisierung von **A** und **B** (Schema 7) nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster oder pseudo-erster Ordnung auswerten, was mit den vorgestellten Mechanismen mit Ausnahme des Haptizitätswechsels zu vereinbaren ist. Für die praktische Ausführung wählt man im Fall von Diastereomeren die zeitabhängige Integration von geeigneten ^1H -NMR-Signalen.



Schema 7: Epimerisierungsgleichgewicht zweier Epimere A und B.

Formt man die entsprechende Gleichung für das differenzielle Zeitgesetz (Gleichung 1) um, gelangt man zum integralen Zeitgesetz für Reaktionen erster bzw. pseudo-erster Ordnung (Gleichung 2).³⁶

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

Gleichung 1: Differenzielles Zeitgesetz.

$$\ln \frac{[A_0] - [A_\infty]}{[A] - [A_\infty]} = \ln(z) = (k_1 + k_{-1}) \cdot t = k \cdot t$$

Gleichung 2: Integrales Zeitgesetz.

$[A_0]$ gibt die Konzentration der Spezies A zum Zeitpunkt $t = 0$ an, $[A_\infty]$ entspricht der Gleichgewichtskonzentration, die nach mehr als 10 Halbwertszeiten gemessen werden muss. $[A]$ ist die Konzentration zum Zeitpunkt t . Die Einheit der Konzentrationen ist bedeutungslos, da sie durch die Quotientenbildung ohnehin wegfällt. Somit können anstatt der Konzentration auch die prozentualen Anteile, die direkt aus der Integration der entsprechenden Signale des ^1H -NMR-Spektrums zugänglich sind, eingesetzt werden. Durch geeignete Auftragung des Parameters $\ln(z)$ gegen die Zeit erhält man eine Gerade, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt werden kann. Aus der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstante kann man die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ der Epimerisierung errechnen (Gleichung 3).

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Gleichung 3: Gleichung zur Ermittlung der Halbwertszeit.

Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten K_T setzt man die Werte für $[A_\infty]$ und $[B_\infty]$ zueinander ins Verhältnis (Gleichung 3). $[B_\infty]$ stellt die Gleichgewichtskonzentration der Spezies B dar. Diese Konzentrationen gelten theoretisch für den Fall, dass die Zeit gegen unendlich geht. Misst man diesen Wert nach mindestens zehn Halbwertszeiten, ist der Fehler vernachlässigbar klein. Die Konstante K_T ist von der Temperatur, bei der die Messung stattfindet, abhängig.

$$K_T = \frac{[A_\infty]}{[B_\infty]}$$

Gleichung 4: Gleichung zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_T .

Mit Hilfe der Eyring-Gleichung, die sich aus den Zustandssummen der Theorie des aktivierten Komplexes ableitet, kann man aus der Geschwindigkeitskonstanten k die freie Aktivierungsenthalpie bei der Temperatur T berechnen (Gleichung 5):

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger = RT \ln \frac{k_B \cdot T}{k \cdot h}$$

Gleichung 5: Eyring-Gleichung.

Hierbei symbolisieren k_B die Boltzmannkonstante, h das Planck'sche Wirkungsquantum, R die allgemeine Gaskonstante und K^\ddagger die Gleichgewichtskonstante des aktivierten Komplexes. Mit Hilfe dieser Gleichungen und den sich daraus ergebenden Parametern ist es allerdings noch nicht möglich, zwischen den verschiedenen Mechanismen der Epimerisierung unterscheiden. Weitere Größen, die sich aus der Eyring'schen Theorie des aktivierten Komplexes durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k bei verschiedenen Temperaturen ergeben, sind die Aktivierungsparameter. Dabei wird die klassische Thermodynamik mit der Theorie des aktivierten Komplexes verknüpft (Gleichung 6). Es ergibt sich eine Beziehung zwischen den Messwerten und den Aktivierungsparametern. Voraussetzung dafür ist die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k über einen möglichst großen Temperaturbereich.

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{k_B}{T}$$

Gleichung 6: Gleichung zur Berechnung der Aktivierungsparameter.

Verläuft die Epimerisierung über einen dissoziativen Schritt, ist eine hohe positive Aktivierungsentropie zu erwarten, da beim Bindungsbruch eine starke Zunahme von Translations- und Rotationsfreiheitsgraden miteinzubeziehen ist.³⁷ Umgekehrt führt eine assoziative Reaktion zu einer stark negativen Aktivierungsentropie. Für intramolekulare Reaktionen weisen die Aktivierungsentropien, je nach Struktur des

Übergangszustands, kleine positive oder negative Werte auf.³⁸ Die Auswertung erfolgt über die Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $(1/T)$ (Gleichung 6). Die Steigung dieser Geraden liefert den Wert von $-\Delta H^\ddagger/R$, der Achsenabschnitt ergibt nach Umformung die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger .

2 Koaleszenz

2.1 Allgemeines

Für einen Prozess $A \rightleftharpoons B$ mit austauschenden Kernen ohne Kopplung treten folgende temperaturabhängigen Kernresonanzspektren auf (Abbildung 8).³⁹

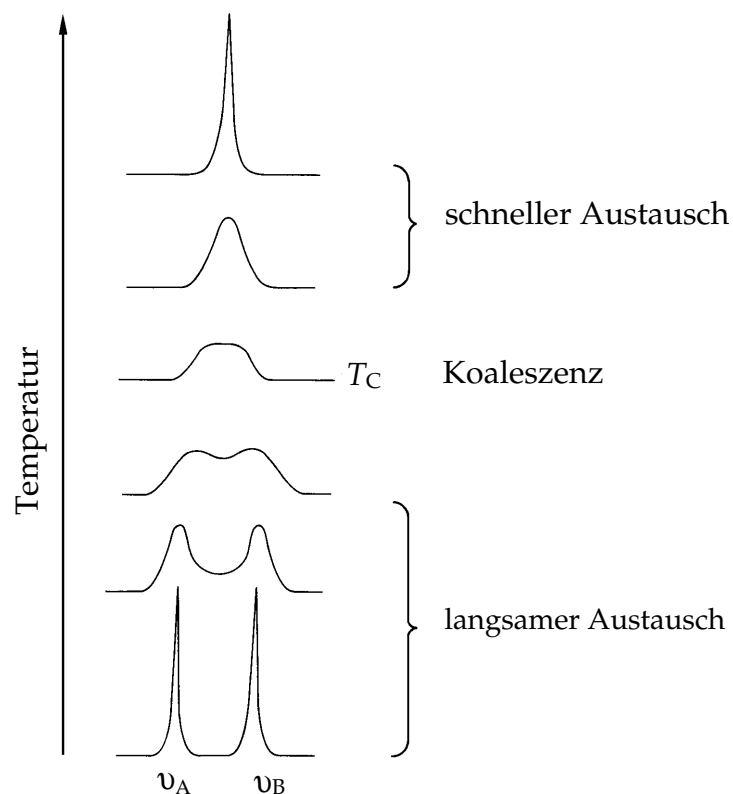


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Koaleszenzphänomens.

Die Auswertung der Koaleszenzmessungen erfolgt nach einer publizierten Methode.⁴⁰ Dabei werden bei verschiedenen Temperaturen unterhalb der Koaleszenztemperatur die genauen Peaklagen sowie die Halbwertsbreiten in Hz, die Integrale der Signale und somit die Gleichgewichtskonstante K (Gleichung 8) und schließlich die Koaleszenztemperatur T_c selbst benötigt. Letztere ist zur Berechnung der Parameter entscheidend und hat den größten Einfluss auf den systematischen Fehler. Aus der chemischen Verschiebung der Peaks in Hz wird $\Delta\nu$ berechnet (Gleichung 7).

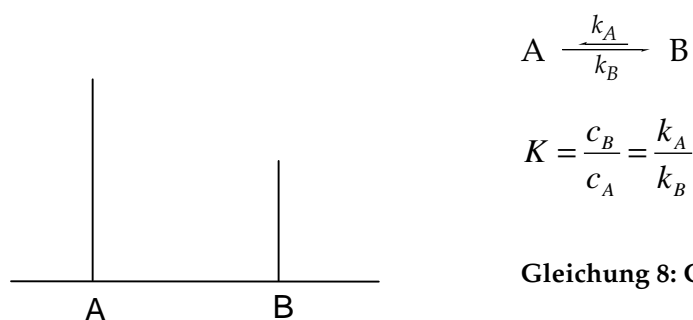
$$\Delta\nu = |\nu_a - \nu_b|$$

Gleichung 7: Berechnung von $\Delta\nu$.

ν_a : chemische Verschiebung des Diastereomers a [Hz]

ν_b : chemische Verschiebung des Diastereomers b [Hz]

Ein Problem besteht darin, dass für die Koaleszenztemperatur (T_c) $\Delta\nu$ nicht mehr bestimmt werden kann, da die Signale breit sind und ineinander übergehen. Unter der Annahme, dass sich der Abstand $\Delta\nu$ linear mit der Temperatur verändert, kann $\Delta\nu$ für die gewünschte Temperatur T_c extrapoliert werden, indem $\Delta\nu$ gegen T aufgetragen wird. Für die Berechnungen wird weiterhin die Halbwertsbreite b_E benötigt, die durch manuelles Ausmessen des Peaks bei der kleinsten gemessenen Temperatur bestimmt wird. Die Signale A und B werden so zugeordnet, dass die Gleichgewichtskonstante K einen Wert kleiner eins annimmt (Abbildung 9).



Gleichung 8: Gleichgewichtskonstante.

Abbildung 9: Schematische Darstellung der Gleichgewichtslagen.

2.2 Mathematische Grundlagen der Koaleszenz

Mit dem Verhältnis von b_E zu Δv kann aus der folgenden Auftragung die Geschwindigkeitskonstante $k_A/\Delta v$ bei der Koaleszenztemperatur T_c abgelesen werden, woraus sich k_A berechnen lässt (Abbildung 10). Setzt man die aus den Integralverhältnissen bestimmbare Gleichgewichtskonstante K in Gleichung 8 ein, ergibt sich der Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion k_B .

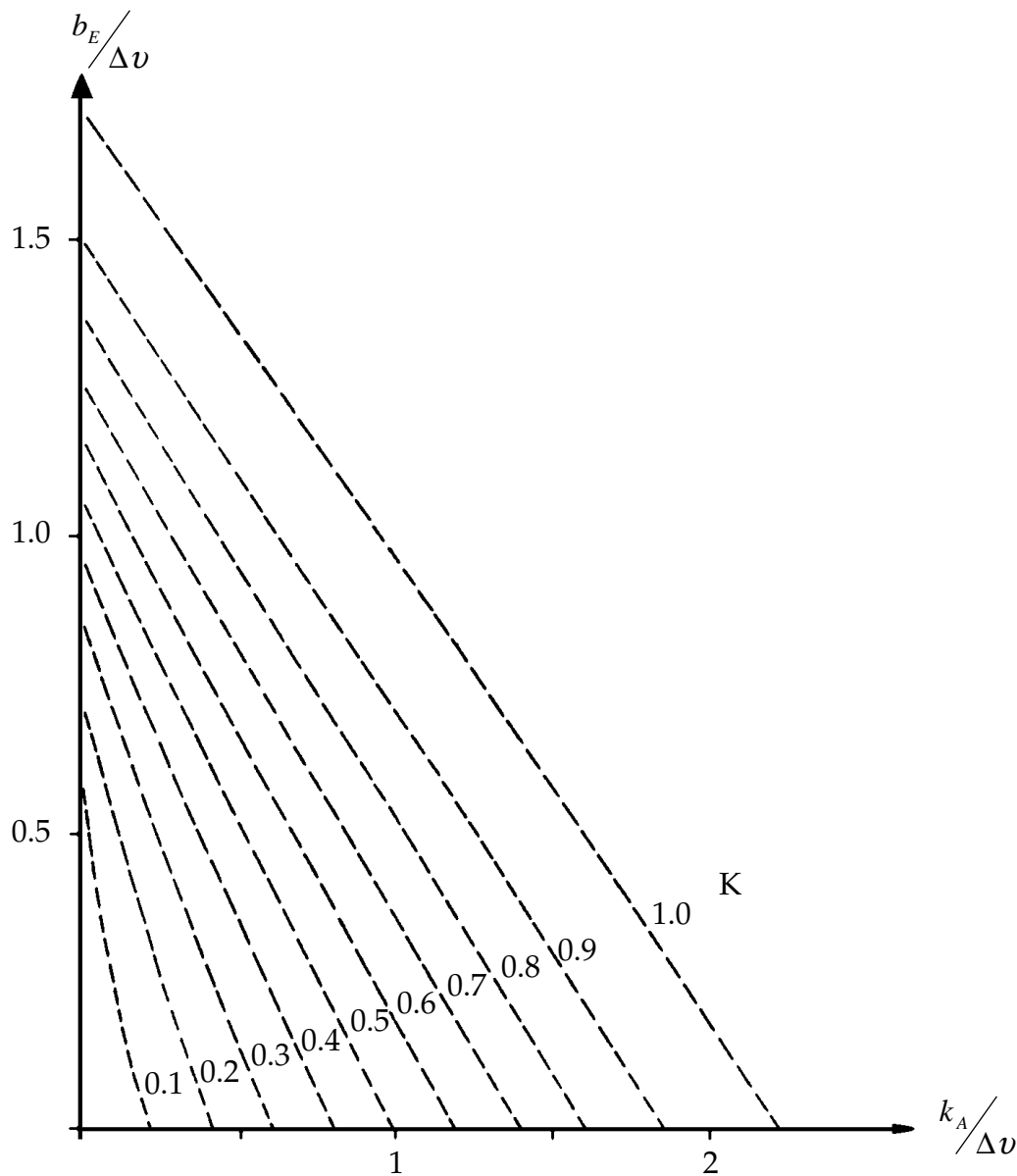


Abbildung 10: Diagramm zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_A bei der Koaleszenztemperatur T_c .

Über die Eyring-Gleichung können dann die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger sowohl der Hin- als auch der Rückreaktion ermittelt werden (Gleichung 10). Die Differenz der freien Enthalpie ΔG zwischen A und B wird anhand von Gleichung 9 berechnet. Die Auswertungen der Koaleszenzmessungen erfolgen analog zu den kinetischen ^1H -NMR-Untersuchungen unter der Annahme, dass die Reaktionen einem Zeitgesetz erster Ordnung gehorchen. Nur für eine reversible Umwandlung zwischen A und B in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht gilt Gleichung 9. Um die Geschwindigkeitskonstante k zu erhalten, wird die Eyring-Gleichung nach k aufgelöst (Gleichung 10).

$$\frac{n_B}{n_A} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

ΔG : Differenz der freien Enthalpie

R : universelle Gaskonstante

T : absolute Temperatur

n : Besetzung der Zustände A und B

Gleichung 9: Gleichung zur Berechnung der freien Enthalpie.

$$k = \frac{RT}{N_A \cdot h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

ΔG^\ddagger : Freie Aktivierungsenthalpie

N_A : Avogadro-Zahl

h : Planck'sches Wirkungsquantum

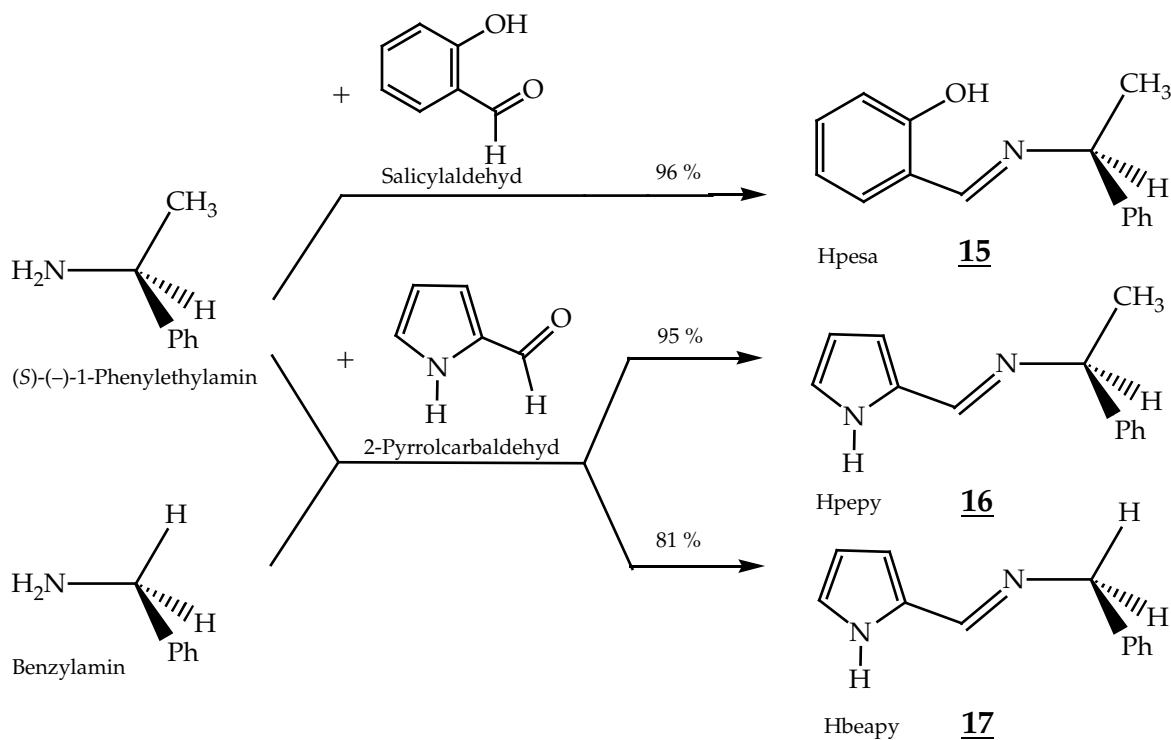
Gleichung 10: Umgeformte Eyring-Gleichung.

III Ergebnisse und Diskussion

1 Liganden

1.1 Zweizählige N,N- und N,O-Liganden

Für die Synthese der zweizähligen Liganden Hpesa⁴¹ und Hpepy⁴² geht man jeweils vom enantiomerenreinen (S)-(-)-1-Phenylethylamin aus. Bei Hbeapy wurde das achi-rale Benzylamin verwendet. In Methanol werden die Amine mit Salicylaldehyd (Hpesa) oder 2-Pyrrolcarbaldehyd (Hpepy, Hbeapy) umgesetzt, um zu den gewünschten Liganden zu gelangen. Die Kondensationsreaktionen verlaufen glatt und in guten Ausbeuten (Schema 8).

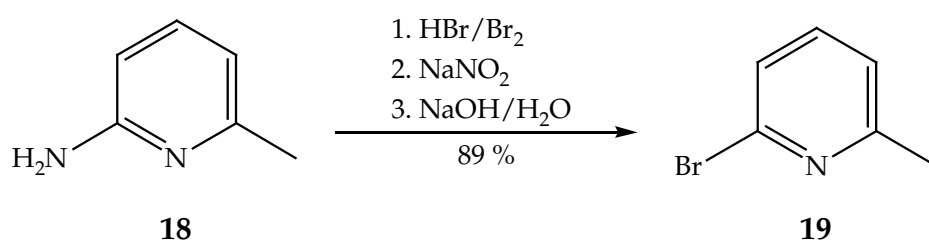


Schema 8: Zweizählige Liganden.

1.2 Dreibeinliganden

1.2.1 Vorstufe 2-Brom-6-methylpyridin 19

Um 2-Amino-6-methylpyridin 18 in die bromierte Verbindung umzuwandeln, wird in Gegenwart von Brom und Bromwasserstoffsäure diazotiert.⁴³ Beachtet man die Temperaturangaben der einzelnen Schritte, können auch bei größeren Mengen gute bis sehr gute Ausbeuten von 19 erzielt werden (Schema 9).

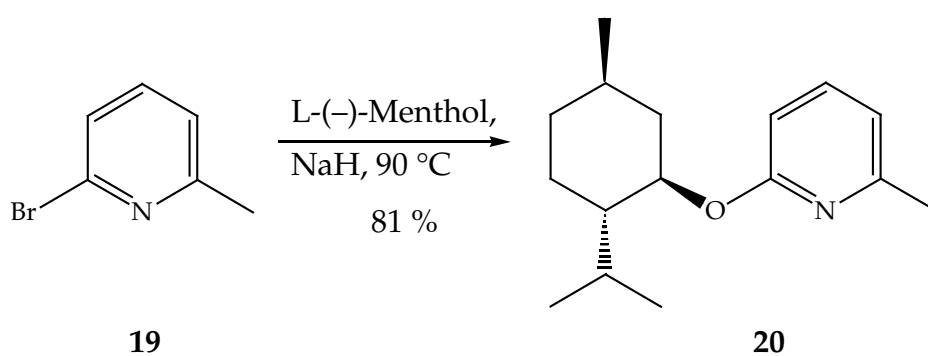


Schema 9: Darstellung von 2-Brom-6-methylpyridin 19.

Übersteigt die Temperatur die in der Vorschrift angegebenen Werte, entstehen mehrfach bromierte Pyridin-Derivate bis hin zu 2,3,4,5-Tetrabrom-6-methylpyridin. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Siedepunkte ist es möglich das gewünschte Produkt zum größten Teil von den höher substituierten Derivaten abzutrennen. Um analysenreines 2-Brom-6-methylpyridin 19 zu erhalten, reinigt man durch eine Säulenchromatographie über SiO_2 . Wurde das Gemisch vorher destilliert, dient die Chromatographie nur noch der Abtrennung des dibromsubstituierten Pyridins. Bei geeigneter Wahl des Laufmittels kann im präparativen Maßstab (mehrere Gramm) gearbeitet werden. Dank der relativ problemlosen Synthese, die sich leicht im Makromaßstab durchführen lässt, kommt 19 als Edukt für Dreibeinliganden zum Einsatz. Ausgehend von den zwei reaktiven Positionen, der Methylgruppe und dem Bromsubstituenten, wird in den nächsten Schritten der gewünschte Ligand aufgebaut.

1.2.2 Vorstufen 2-Menthyl-6-methylpyridin 20 und 2-Bornyl-6-methylpyridin 21

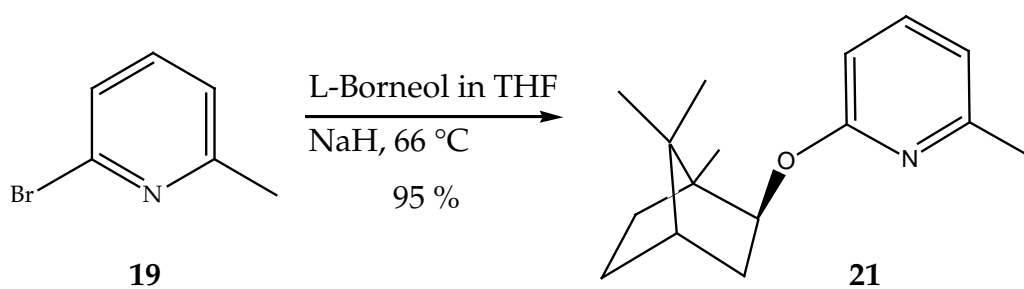
Führt man mit 2-Brom-6-methylpyridin 19 eine nucleophile aromatische Substitution mit dem Natriumsalz von L-(–)-Menthol durch, erhält man 2-Menthyl-6-methylpyridin 20. Zur Deprotonierung des Menthols verwendet man Natriumhydrid (Schema 10). Die Menthylgruppe wird durch diese Reaktion über eine Etherbrücke an das Pyridin gebunden. Auf diese Weise wird chirale Information aus dem „chiral pool“ der Naturstoffe in das Molekül gebracht.



Schema 10: Darstellung von 2-Menthyl-6-methylpyridin 20.

Auf dem Weg zu Dreibeinliganden kann man sowohl vom 2-Methylpyridin als auch von 2-Menthyl-6-methylpyridin ausgehen. Die Einführung des thermisch und chemisch stabilen Menthylsubstituenten dient der Bildung von Diastereomeren. Ohne die zusätzliche chirale Information entstehen enantiomere Liganden, deren Trennung aufwändig ist.

Analog kann die Reaktion mit (1S)-(–)-Borneol (oder L-Borneol) durchgeführt werden. Bei der Deprotonierung von Borneol mit Natriumhydrid wird THF als Lösungsmittel verwendet. Es entsteht 2-Bornyl-6-methylpyridin 21 (Schema 11). Die Tatsache, dass sich 21 bei 150 °C im Hochvakuum destillieren lässt, unterstreicht die bemerkenswerte thermische Stabilität dieser Verbindung. Eine Voraussetzung für den Einsatz von Borneol und Menthol ist, dass beide Naturstoffe kostengünstig und in größeren Mengen käuflich zu erwerben sind.



Schema 11: Darstellung von 2-Bornyl-6-methylpyridin **21**.

1.2.3 Ligand HCpNP **25**

A) Synthese

Die Synthese des Liganden 2-(Cyclopenta-1,3-dien-2-yl-1-diphenylphosphanyl-2-methylpropyl)pyridin **25**, kurz HCpNP, wird bereits in Literatur 32 beschrieben. Im

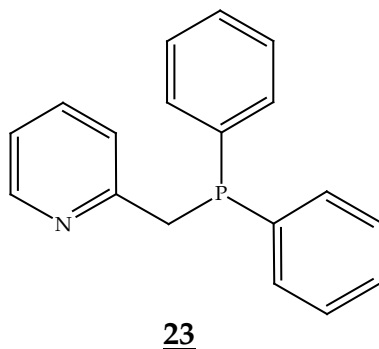
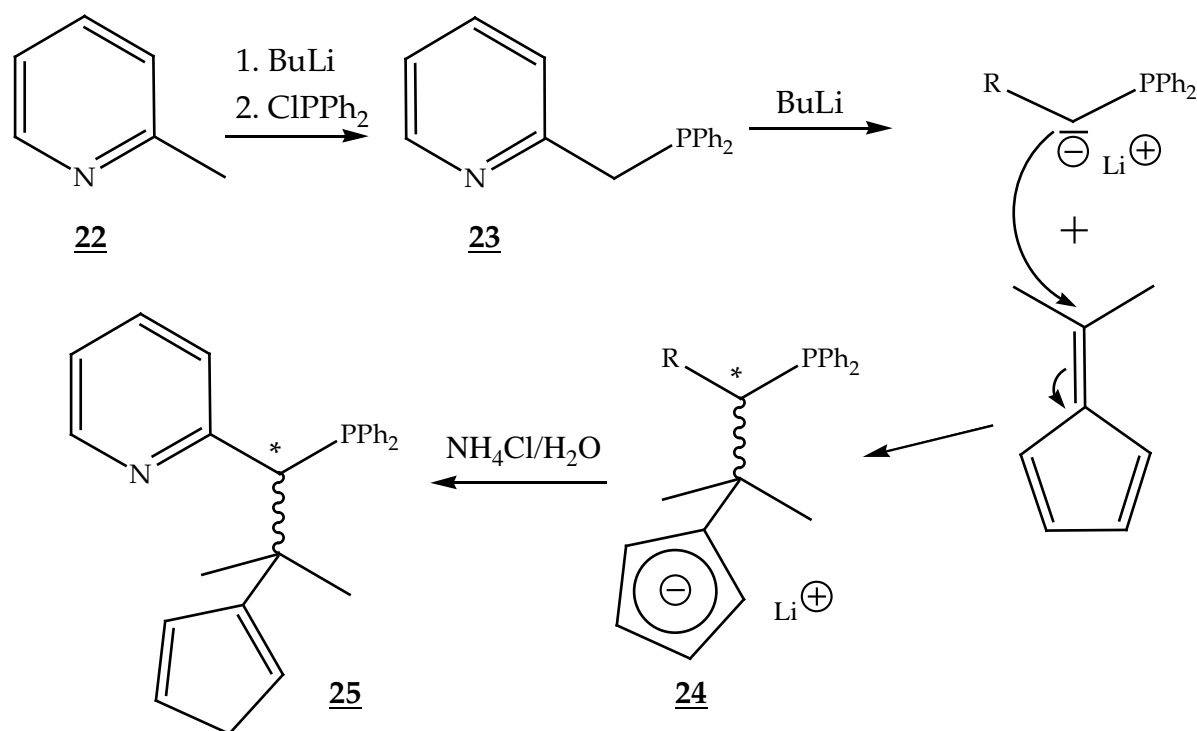


Abbildung 11:
2-[(Diphenylphosphanyl)-methyl]-pyridin.

Laufe dieser Arbeit gelang eine deutliche Vereinfachung des Synthesewegs. Bisher wurde **23** (Abbildung 11) als Zwischenprodukt isoliert.^{33, 44, 45} Aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften – die Verbindung ist ein luftempfindliches, gelbliches Wachs – gestaltete sich die Handhabung recht schwierig. Auf dem Weg zu

dreibeinigen Liganden ist die Isolierung allerdings nicht erforderlich. Zuerst wird 2-Methylpyridin **22** mit Butyllithium deprotoniert (Schema 12). Bei der folgenden Addition ist es notwendig, das Lithiumsalz zu einer Vorlage von Chlordiphenylphosphan in Ether zu tropfen. Der starke –I-Effekt des Phosphoratoms bedingt eine erhöhte α -Acidität. Würde das Lithiumsalz von **22** als Vorlage verwendet, käme es zu einer Transmetallierung und infolgedessen zu einer zweiten Addition des

Diphenylphosphanrests. Um die Bildung der zweifach phosphorsubstituierten Spezies zu unterdrücken, ist es von Vorteil, das Lithiumsalz langsam zuzutropfen. Zusätzlich dazu wird bei tiefen Temperaturen und in verdünnten Lösungen gearbeitet.



Schema 12: Synthese von HCpNP **25**.

Bei der Addition von 6,6'-Dimethylfulven an das deprotonierte α -Kohlenstoffatom entsteht zuerst das Lithiumsalz **24** (Schema 12). Im Zuge der Aufarbeitung mit NH₄Cl in Wasser wird der Cp-Ring protoniert. Von den drei möglichen Doppelbindungsisomeren werden in den NMR-Spektren nur die zwei energetisch günstigsten im Verhältnis von ca. 75 zu 25 beobachtet, wobei in Schema 12 das Hauptisomer von **25** abgebildet ist. So lange im Cyclopentadienring zwei lokalisierte Doppelbindungen auftreten, führen diese zwei Isomere zu einer Verdopplung der Signalzahl. Mit dem (*)-Kohlenstoff als einzigem Asymmetriezentrum entsteht bei der Synthese von **25** das Racemat bezüglich dieser Position.

B) Kristallstruktur

Aus einer Lösung von **25** in Aceton konnten durch Überschichten mit PE 40/60 und langsames Eindiffundieren Einkristalle isoliert werden, die der Röntgenstrukturanalyse zugeführt wurden. Im Kristall sind beide Enantiomere im Verhältnis 1:1 vertreten (Abbildung 12). Zwischen der (*R*)- und der (*S*)-Form am α -Kohlenstoffatom existiert ein Inversionszentrum. Daraus resultiert eine hoch symmetrische Anordnung der Moleküle. Zur Vereinfachung der Darstellung werden die Wasserstoffatome bis auf jenes am (*)-Kohlenstoff nicht abgebildet. In den Tabellen 1 und 2 sind die wichtigsten Strukturdaten der Verbindung HCpNP **25** zusammengefasst.

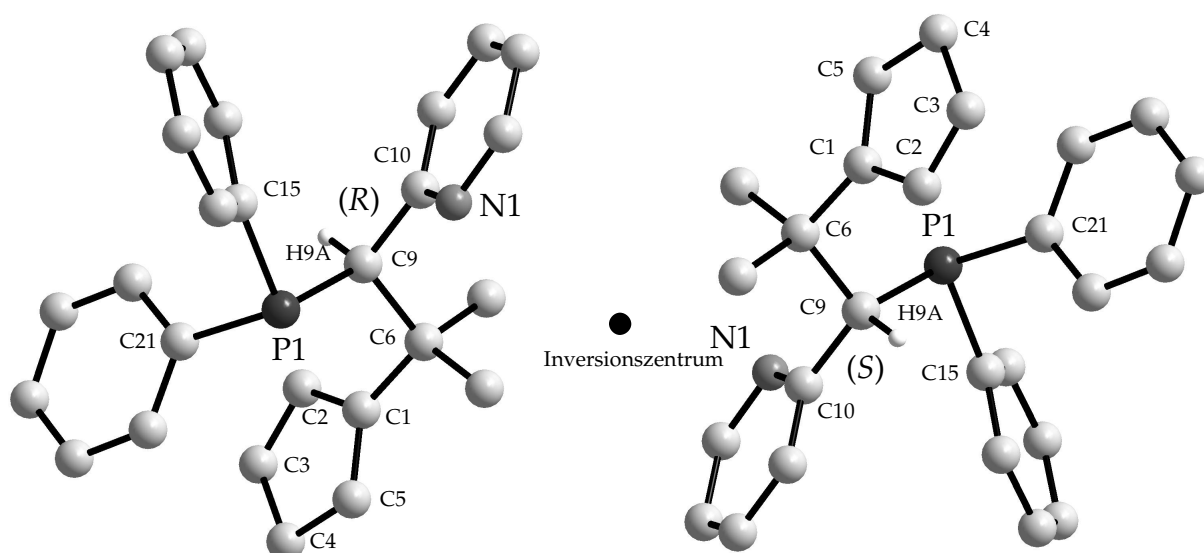


Abbildung 12: Kristallstruktur von HCpNP **25**.

Abstand [Å]		Abstand [Å]	
C1-C2	1.468(2)	C1-C6	1.518(3)
C2-C3	1.351(5)	P1-C9	1.890(5)
C3-C4	1.483(1)	P1-C15	1.850(3)
C4-C5	1.494(1)	P1-C21	1.854(2)
C5-C1	1.350(4)		

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen von HCpNP **25**.

	Winkel [°]		Winkel [°]
C10-C9-C6	112.4	C9-P1-C15	101.35(0)
C6-C9-P1	112.16(0)	C15-P1-C21	100.08(0)
C10-C9-H9A	107.69(0)	C21-P1-C9	102.64(0)
H9A-C9-P1	107.69(0)		

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungswinkel von HCpNP 25.

Aus den aufgeführten Bindungslängen kann man die Lage der Doppelbindungen im Cp-Ring ablesen, die zwischen C1 und C5 sowie zwischen C2 und C3 zu finden sind. Werden Einkristalle von 25 gelöst, sind wieder beide Doppelbindungsisomere vorhanden, was auf eine Isomerisierung in der CDCl₃-Lösung zurückzuführen ist.

C) Nebenprodukte bei der Synthese

Es gelang, die bei der Synthese anfallenden Nebenprodukte zu isolieren und zu charakterisieren (26 bis 29, Abbildung 13). Die ³¹P-NMR-Verschiebungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Der Phosphor in diesen Verbindungen ist oxidationsempfindlich. Bereits bei Anwesenheit geringer Spuren von Sauerstoff in der Lösung erhält man das Phosphanoxid 26. Von 27, dem Oxid des Zwischenprodukts der Synthesen früherer Arbeiten von C. Valério und D. Mijolović, konnten im Verlauf der Isolierung Einkristalle erhalten werden, mit denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. Wird bei der Reaktion des Lithiumsalzes von 2-Methylpyridin mit Chlordiphenylphosphan zu schnell zugetropft oder wird die Reihenfolge der Reaktanden nicht beachtet, erhält man nach der Oxidation an Luft die zweifach phosphorsubstituierte Verbindung 28. Oxidiert man Verbindung 23 mit H₂O₂, reagiert neben dem Phosphor auch der Stickstoff und es entsteht das Pyridin-N-oxid 29.

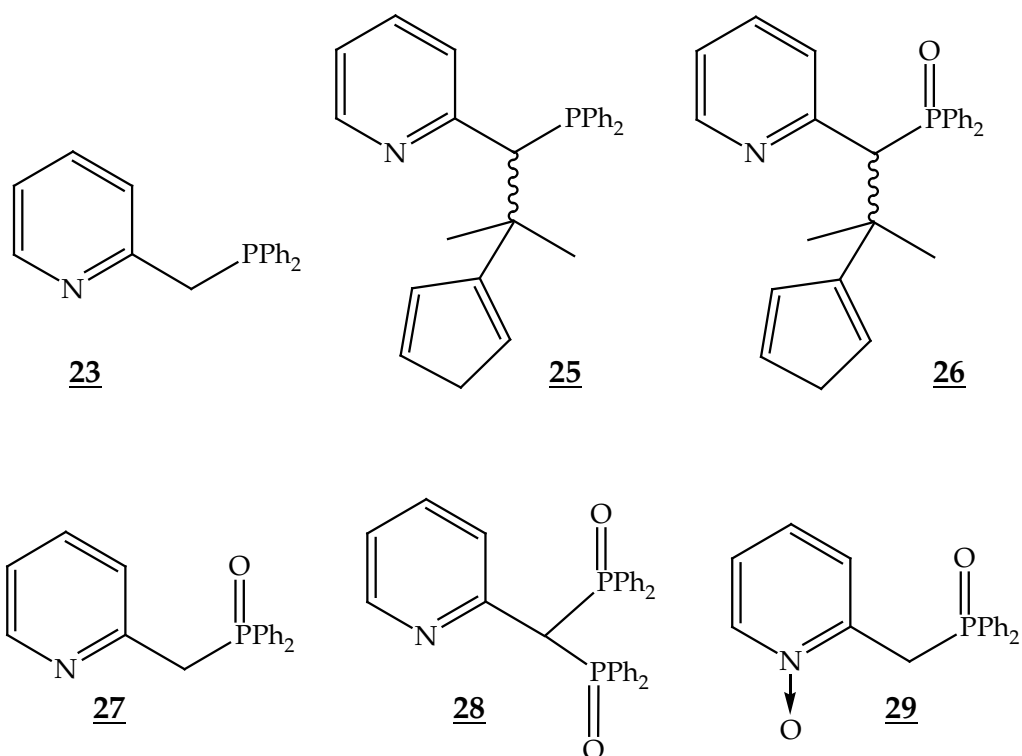


Abbildung 13: Phosphorverbindungen.

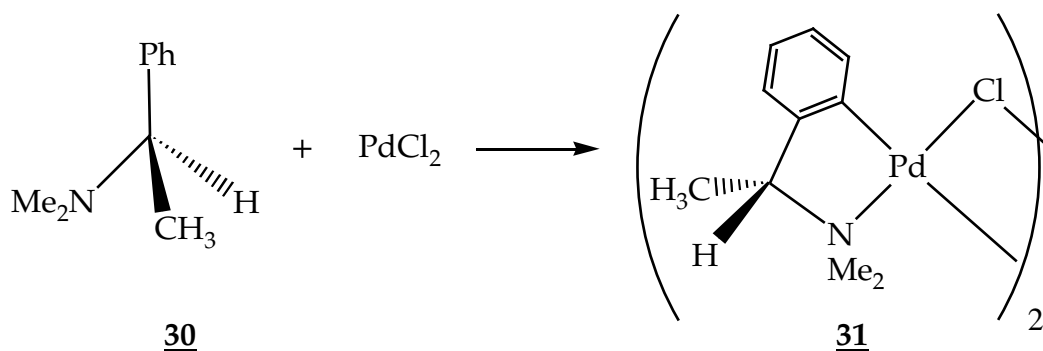
Zum Vergleich sind in Tabelle 3 die ^{31}P -NMR-Daten des Zwischenprodukts **23**, des Dreieinliganden HCpNP **25** und der Nebenprodukte **26** bis **29** aufgelistet. Die Abtrennung der Nebenprodukte vom Reaktionsgemisch erfolgt aufgrund von Löslichkeitsunterschieden oder durch Chromatographie. Die oxidierte Verbindung **27** reagiert nicht mehr mit Butyllithium und 6,6'-Dimethylfulven weiter zu **26**.

Verbindung Nr.	^{31}P -Verschiebung, $\delta[\text{ppm}] =$
23	-9.75
25	-9.87, -10.32
26	29.13, 29.20
27	30.36
28	27.60
29	32.95

Tabelle 3: ^{31}P -NMR Verschiebungen von Phosphorverbindungen in CDCl_3 bei RT.

D) Racematspaltung über diastereomere Komplexe

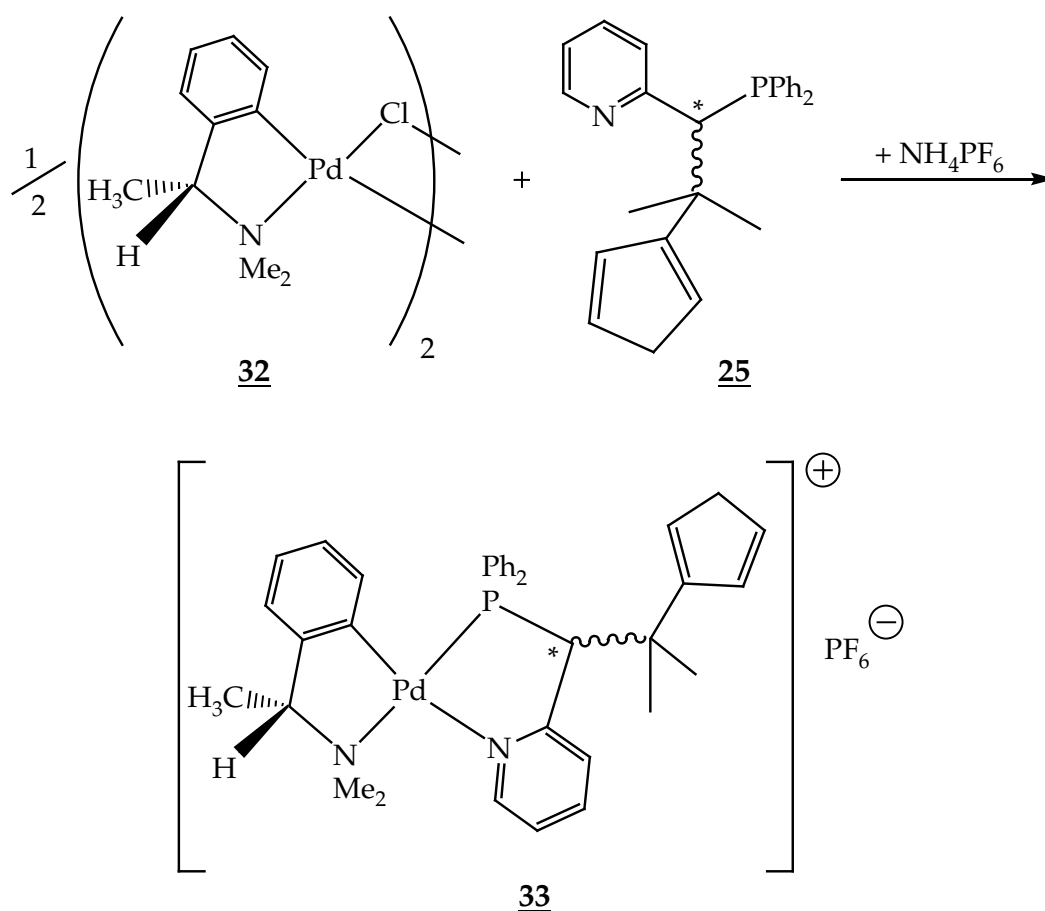
Um den Dreibeinliganden **25** erfolgreich in der asymmetrischen Katalyse einsetzen zu können, ist eine Racematspaltung unumgänglich. Einen weiteren Aspekt für die Applikation als Katalysator stellt die Menge dar, in der optisch reine Liganden erhalten werden können. Ein oft gewählter Weg ist die Bildung von diastereomeren Salzen mit enantiomerenreinen Säuren oder Basen aus dem „chiral pool“. Da aber **25** keine sauren Gruppen besitzt und der Stickstoff des Pyridinrings nicht genug basisch ist, um Salze zu bilden, scheidet diese Möglichkeit aus. Präparativ anspruchsvolle Trennverfahren über chirale Säulen oder HPLC wurden nicht getestet, da bei diesen Methoden nur mit geringen Substanzmengen gearbeitet werden kann. Ein weiteres Hindernis für viele konventionelle Trennverfahren ist die Oxidationsempfindlichkeit des Phosphoratoms. Eine vielversprechende Möglichkeit ist die Trennung mittels diastereomerer Palladiumkomplexe. Durch Umsetzung des enantiomerenreinen Liganden (*R*)-(-)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethylamin **30** mit Palladium(II)-chlorid erhält man die Vorstufe **31** (Schema 13).⁴⁶ Addiert man einen zweiten Liganden, der als racemisches Gemisch eingesetzt wird, an das Palladium, erhält man die Diastereomere (*R,R*) und (*R,S*) für den Fall, dass der zweite Ligand nur ein Chiralitätszentrum enthält. Durch fraktionierte Kristallisation, fraktionierte Fällung oder Chromatographie ist es möglich, diese zu trennen.^{47, 48} Im Falle eines phosphorhaltigen Liganden hat diese Methode zwei Vorteile. Zum einen vereinfachen sich die Trenn- und Analysenmethoden, wenn man von Enantiomeren zu Diastereomeren übergeht, zum anderen ist der luftempfindliche Phosphor durch seine Bindung zum Palladium vor Oxidation geschützt.



Schema 13: Palladiumvorstufe mit (*R*)-(-)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethylamin.

Zur Synthese des Palladiumkomplexes legt man den luftempfindlichen Liganden HCpNP 25 in Methanol vor und gibt eine Suspension der Palladiumvorstufe 32 in Methanol zu (Schema 14). Die Reaktion in Lösung erfolgt rasch und in guten Ausbeuten. Je nach Konzentration der verwendeten Edukte kann zur Homogenisierung der Lösung etwas Dichlormethan zugegeben werden. Um Ausbeuteverluste zu vermeiden, muss das zugesetzte CH_2Cl_2 vor der Ausfällung des Palladiumkomplexes 33 mit Wasser wieder entfernt werden, da 33 in chlorierten Lösungsmitteln gut löslich ist. Aus dem gleichen Grund empfiehlt es sich, auch das Volumen der Reaktionsmischung durch Abziehen von Methanol etwas zu reduzieren.

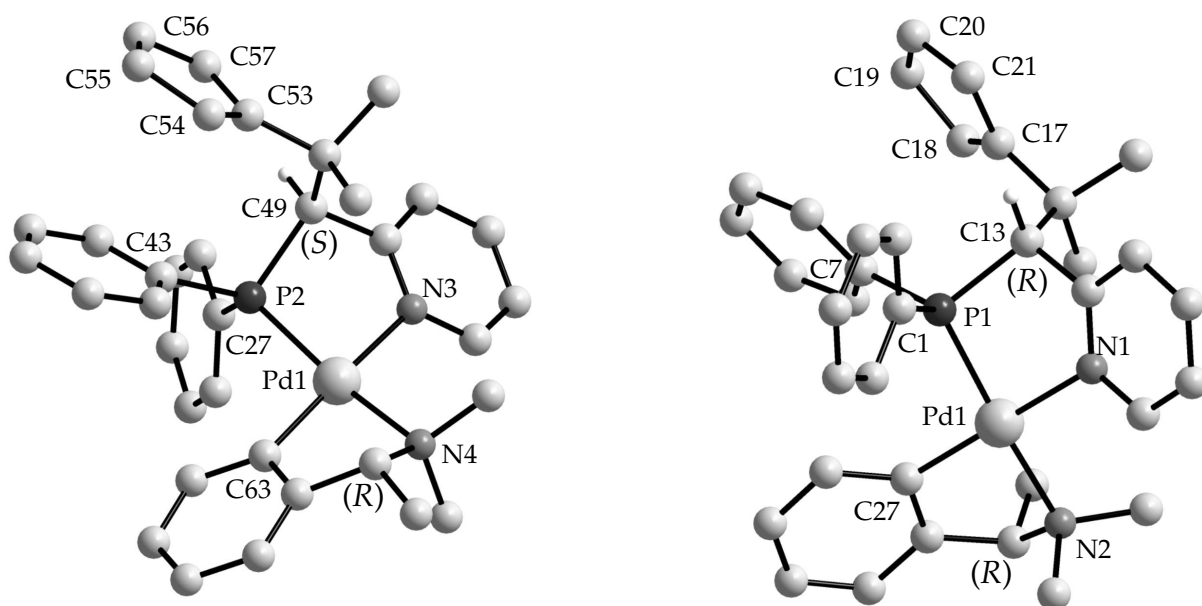
Nach der Komplexierung an das Zentralmetall ist das Phosphoratom nicht mehr oxidationsempfindlich. Mit Verbindung 33 kann ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen an Luft und mit nicht absolutierten Lösungsmitteln gearbeitet werden. Selbst Chromatographie über SiO_2 oder Al_2O_3 führt zu keiner Zersetzung des Komplexes.



Schema 14: Synthese des Palladiumkomplexes $[(\text{NMe}_2\text{pea-H})\text{Pd}(\text{HCpNP})]\text{PF}_6$ 33.

Die Konfiguration am chiralen Kohlenstoff von N,N-Dimethylamino-1-phenylethylamin weist durch Wahl des Liganden (*R*)-Form auf. Durch Einführung des zweiten chiralen aber racemisch vorliegenden Liganden **25** in das System entstehen diastereomere Palladiumkomplexe, die sich in der Konfiguration des (*)-Kohlenstoffs in α -Position zum Pyridinring unterscheiden. Die beiden Möglichkeiten (*R,R**) und (*R,S**) sind sowohl im ^1H -NMR- als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum zu sehen. Bei der Analyse der Spektren ist jedoch zu bedenken, dass für jedes der beiden Diastereomere zwei Isomere entstehen, die in den Positionen der Doppelbindungen im nicht komplexierten Cp-Ring verschieden sind. Aus diesem Grund sind für jedes der 40 Wasserstoffatome vier Signalgruppen zu beobachten. Das Verhältnis der Doppelbindungsisomere ist analog zum freien Liganden etwa 75 zu 25.

Zahlreiche Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen die beiden Diastereomere durch fraktionierte Kristallisation oder Fällung zu trennen, waren nicht erfolgreich. Ein Grund könnte die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter sein. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse kann man sowohl durch Lösen in THF bei Raumtemperatur und anschließende Kristallisation bei $-27\text{ }^\circ\text{C}$ als auch durch Diffusion von PE 40/60 in eine Lösung des Komplexes in Aceton bei Raumtemperatur gewinnen. In Abbildung 14 ist das Ergebnis der Röntgenbeugung abgebildet. Alle Wasserstoffatome bis auf das (*)-H-Atom des HCpNP Liganden werden zur Vereinfachung weggelassen. Die Anordnung der beiden Diastereomere zueinander, die im Verhältnis eins zu eins vorliegen, wird für die Darstellung aus Gründen der Übersichtlichkeit gedreht. Auch das Gegenion Hexafluorophosphat wird in Abbildung 14 nicht berücksichtigt. In Tabelle 4 sind die wichtigsten Bindungslängen der beiden Diastereomere zusammengefasst. Die Bindungswinkel der Verbindungen, die in Tabelle 5 aufgeführt sind, zeigen annähernd quadratisch planar koordinierte Palladiumatome und tetraedrische Umgebung der Phosphoratome.

Abbildung 14: Kristallstruktur des Palladiumkomplexes [(NMe₂pea-H)Pd(HCpNP)]PF₆ **33**.

Abstand [Å]		Abstand [Å]	
Pd1-N1	2.159(11)	P1-C7	1.833(7)
Pd1-N2	2.159(11)	C17-C18	1.356(5)
Pd1-C27	1.994(10)	C18-C19	1.484(5)
Pd1-P1	2.234(12)	C19-C20	1.437(6)
P1-C13	1.879(7)	C20-C21	1.388(5)
P1-C1	1.828(8)	C21-C17	1.456(5)
Pd2-N3	2.156(11)	P2-C43	1.828(7)
Pd2-N4	2.171(12)	C53-C54	1.365(5)
Pd2-C63	1.988(10)	C54-C55	1.488(5)
Pd2-P2	2.238(12)	C55-C56	1.432(6)
P2-C49	1.878(7)	C56-C57	1.389(5)
P2-C27	1.829(7)	C57-C53	1.460(5)

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen von [(NMe₂pea-H)Pd(HCpNP)]PF₆ **33**.

	Winkel [°]		Winkel [°]
N1-Pd1-N2	102.46(12)	Pd1-P1-C7	119.36(11)
N2-Pd1-C27	80.57(14)	C7-P1-C1	106.01(15)
C27-Pd1-P1	98.92(11)	C1-P1-C13	102.26(15)
P1-Pd1-N1	79.61(9)	C13-P1-Pd1	101.27(10)
N3-Pd2-N4	101.63(12)	Pd2-P2-C43	119.19(11)
N4-Pd2-C63	81.08(14)	C43-P2-C37	105.87(15)
C63-Pd2-P2	99.13(11)	C37-P2-C49	101.87(17)
P2-Pd2-N3	80.05(9)	C49-P2-Pd2	100.54(12)

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungswinkel von [(NMe₂pea-H)Pd(HCpNP)]PF₆ **33**.

Von den drei möglichen Koordinationsstellen des Dreibeinliganden HCpNP **25** binden lediglich das Phosphor- und das Stickstoffatom an das Zentralmetall Palladium. Der Cyclopentadienring komplexiert weder mit einer seiner Doppelbindungen noch als Cyclopentadienylsubstituent. Aus den Bindungslängen kann man entnehmen, dass sich die lokalisierten Doppelbindungen ausschließlich an den Positionen 1 (C17-C18, C53-C54) und 3 (C20-C21, C56-C57) befinden. Löst man **33** für NMR-Untersuchungen auf, stellt sich wieder das ursprüngliche Verhältnis der Doppelbindungs-isomere von 75 zu 25 ein.

Etliche Versuche mit dem Ziel, die beiden Diastereomere bezüglich des chiralen Kohlenstoffatoms des HCpNP-Liganden mittels Dünnschicht- und Säulenchromatographie mit verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen auf den Trägermaterialien SiO₂ und Al₂O₃ zu trennen, brachten nicht den gewünschten Erfolg. Abbildung 15 zeigt das ³¹P-NMR Spektrum des Palladiumkomplexes **33** mit den zwei Diastereomeren als 1:1-Gemisch und den Doppelbindungsisomeren im Verhältnis 3:1, wobei deren Auftreten ein zusätzliches Indiz dafür ist, dass der Cyclopentadienring nicht koordiniert.

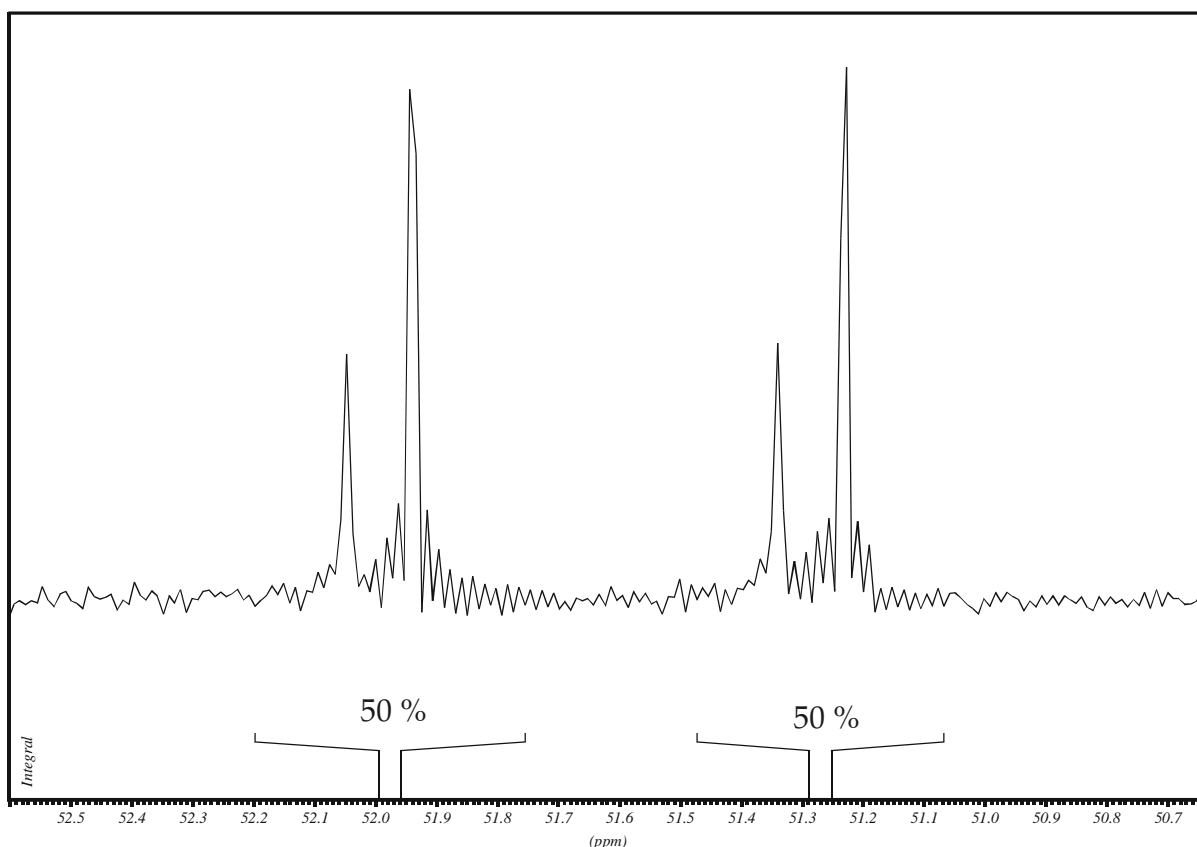


Abbildung 15: ^{31}P -NMR-Spektrum von 33 vor der Chromatographie in CDCl_3 bei RT.

Lediglich bei der Verwendung von zwei hintereinander geschalteten 31 cm langen und 2.5 cm dicken Lobar[®]-Fertigsäulen (310-25 LiChroprep[®] Si60) kann mit dem Laufmittelgemisch CH_2Cl_2 :MeOH von 50:1 eine Anreicherung auf ca. 65 % zu 35 % erzielt werden (siehe ^{31}P -NMR-Spektrum Abbildung 16). Der hohe Aufwand, der für eine vollständige Trennung der beiden Diastereomere mit dieser Methode nötig wäre, steht den darauffolgenden Anwendungen im Wege – zumal der gewünschte Ligand HCpNP 25 noch vom Palladium abgespalten werden muss. Aus diesen Gründen wurde auf weitere Versuche zur chromatographischen Trennung der Isomere von 33 verzichtet.

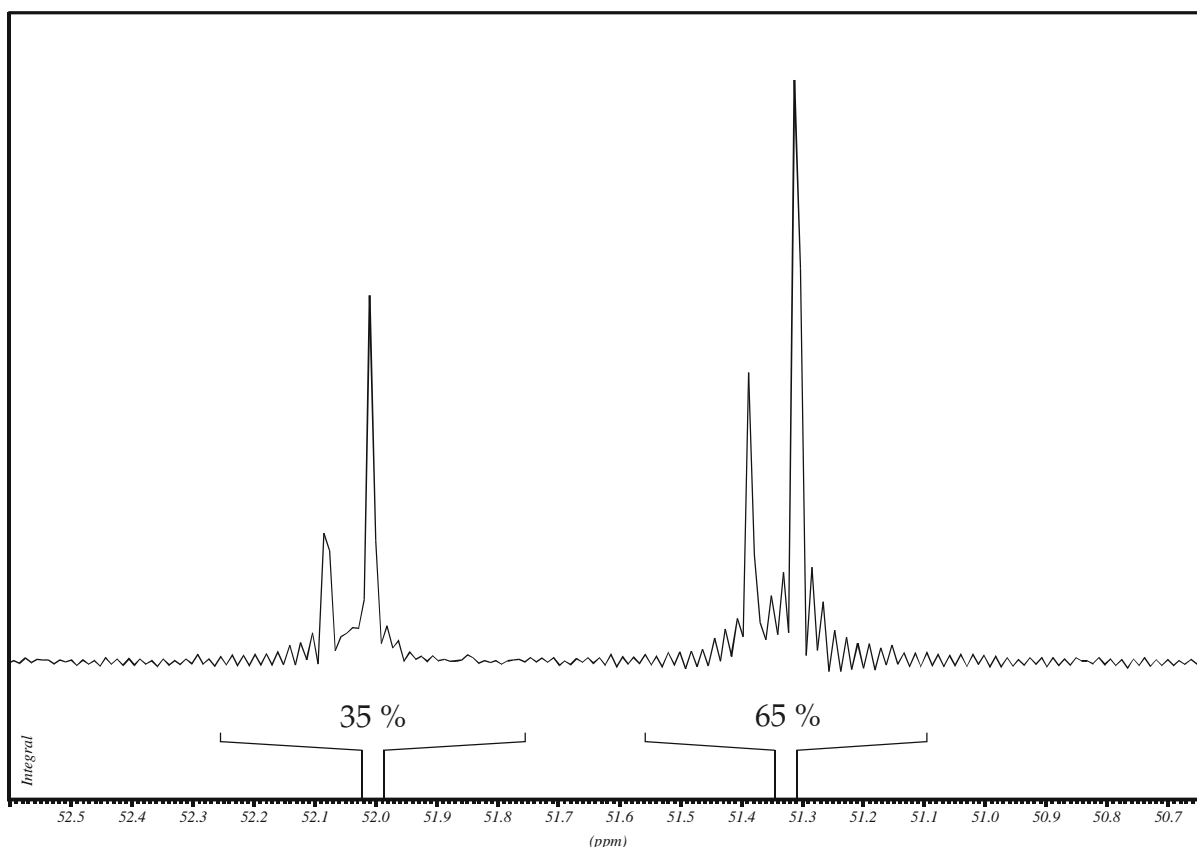


Abbildung 16: ^{31}P -NMR-Spektrum von **33** nach der Chromatographie in CDCl_3 bei RT.

Neben den Versuchen mit der dimethylierten Verbindung $[(\text{NMe}_2\text{pea-H})\text{Pd}(\text{HCpNP})]\text{PF}_6$ **33** wurde der entsprechende Komplex mit nicht methyliertem (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin (**34** in Abbildung 17) getestet. Die Eigenschaften dieser Verbindung hinsichtlich der Kristallisation behindern jedoch weitere Untersuchungen. Aus einer Mischung von Aceton und Petrolether 40/60 ölt der Palladiumkomplex aus. Auch andere Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische ergeben nur ölige Produkte. Des Weiteren neigt **34** zur langsamen Zersetzung an Luft. Analoge Eigenschaften besitzen die Verbindungen **35** und **36**, in denen (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin durch (*S*)-(–)-1-Naphthylethylamin ersetzt wird. Alle Versuche der Kristallisation oder Fällung sowie Auftrennung der Diastereomere durch Dünnschichtchromatographie auf SiO_2 - oder Al_2O_3 -Trägern waren nicht erfolgreich. Nicht zuletzt wird auf den Einsatz von enantiomerenreinem (*S*)-(–)-1-Naphthylethylamin aufgrund der hohen Kosten verzichtet.

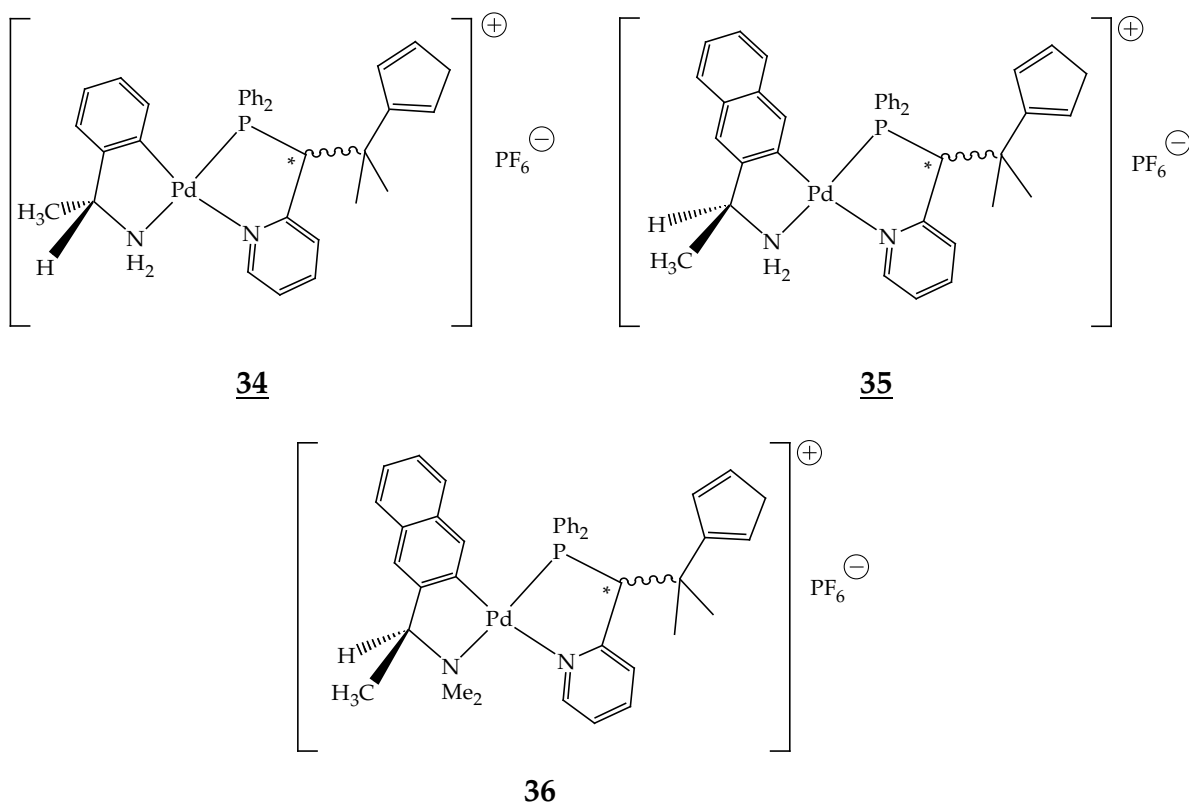


Abbildung 17: Synthetisierte Palladiumkomplexe.

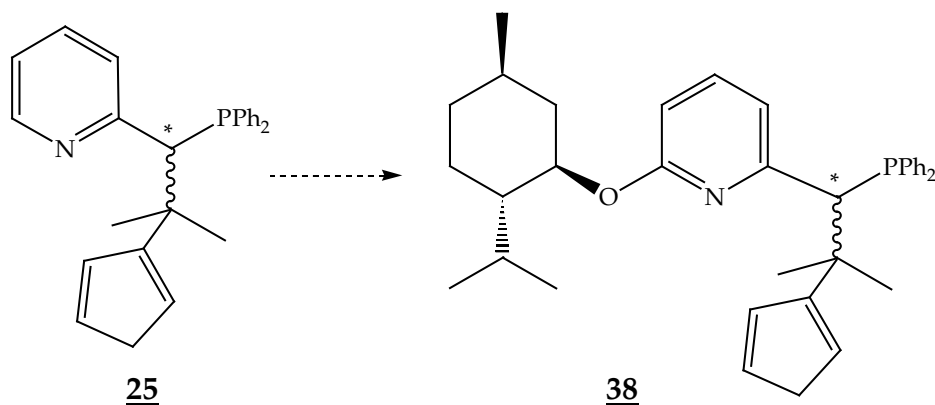
E) Zusammenfassung

Bei der Racematspaltung des Liganden HCpNP 25 über diastereomere Palladiumkomplexe konnte maximal eine Anreicherung von 30% erreicht werden. Für eine quantitative Trennung ist dieses Ergebnis nicht ausreichend. Aufgrund der unbefriedigenden Resultate und des hohen präparativen Aufwands, der für höhere Diastereomerenüberschüsse nötig wäre, wurden die Versuche zu Diastereomeren-trennung und Racematspaltung von 25 eingestellt.

Andere Möglichkeiten der Trennung durch die Bildung von diastereomeren Salzen entfallen aufgrund des Fehlens von sauren oder basischen Substituenten. Deshalb wird 25 im Folgenden mit Hilfe von Verbindungen aus dem „chiral pool“ funktionalisiert, um interne Diastereomere zu bilden.

1.2.4 Ligand HMentCpNP 38

Um von HCpNP 25 ausgehend zu Diastereomeren zu gelangen, ist es nötig, neben dem (*)-Kohlenstoff weitere chirale Information in das Molekül zu bringen. Formal geschieht dies durch die Einführung eines zusätzlichen Substituenten am Pyridinring, in diesem Fall L-(–)-Menthol (Schema 15). Die drei asymmetrischen Kohlenstoffatome im Menthol besitzen die absolute Konfiguration 1(*R*), 2(*S*) und 5(*R*). Bei der Synthese von HMentCpNP 38 entstehen somit die beiden Diastereomere ($L_{\text{Ment}}, R_{\alpha}$) und ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$).

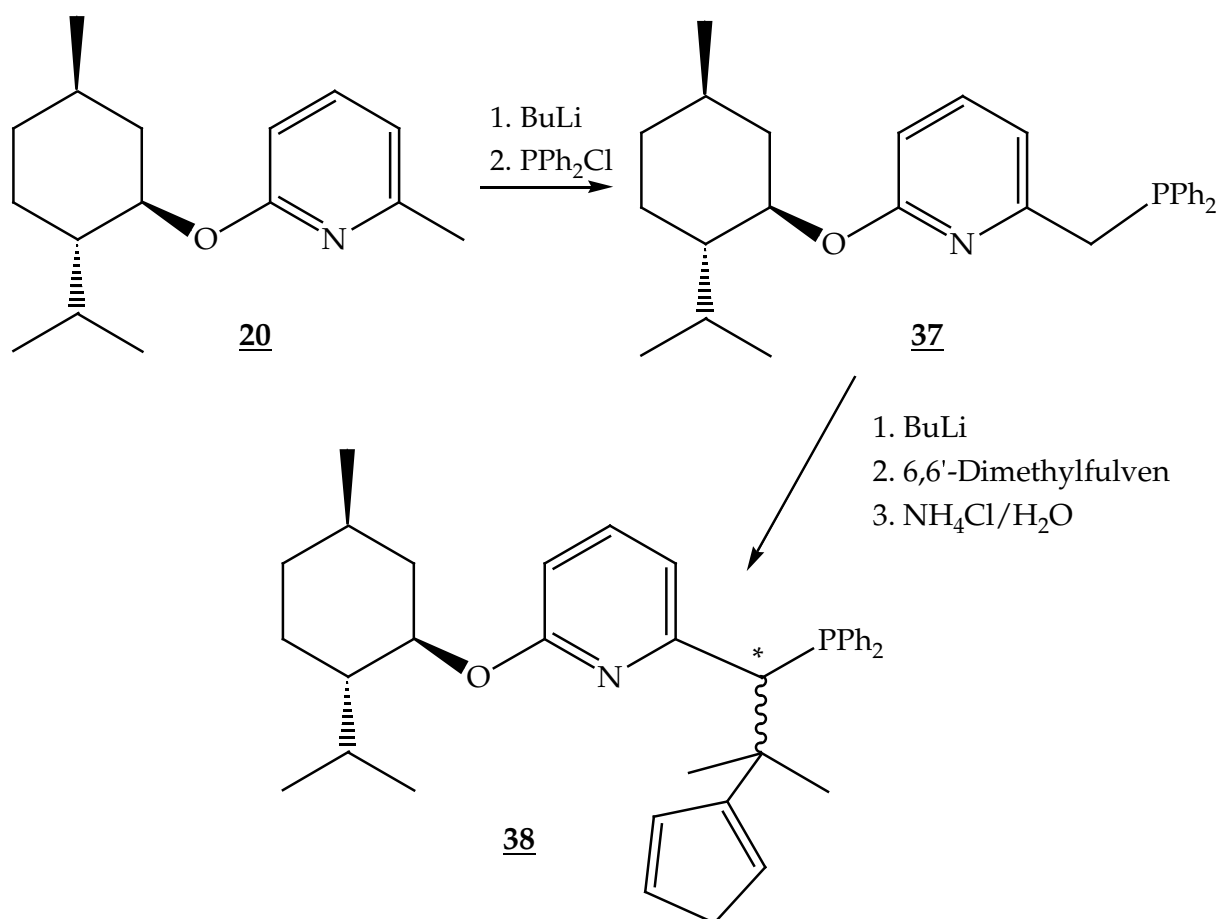


Schema 15: Dreibeinliganden HCpNP 25 und HMentCpNP 38.

A) Synthese und Diastereomerentrennung

Die Darstellung der Verbindung HMentCpNP 38 erfolgt ausgehend von 2-Menthoxy-6-methylpyridin 20 (siehe Seite 23). Bei der Deprotonierung des zum Pyridinring α -ständigen Kohlenstoffatoms entsteht das Lithiumsalz, das zu einer Lösung von Chlordiphenylphosphan in Ether getropft wird. In einer Eintopfsynthese wird nochmals mit BuLi deprotoniert und 6,6'-Dimethylfulven zugegeben, wobei das zuvor ausgefallene Lithiumchlorid sowie nicht umgesetztes Edukt oder eventuelle Nebenprodukte nicht stören (Schema 16). Das Zwischenprodukt 37 braucht vor der Addition des Fulvens nicht isoliert zu werden. Das entstehende LiCl wird durch Lösen in Wasser entfernt.

HMentCpNP **38** ist aufgrund seiner Löslichkeit in unpolaren Solvenzien (selbst in PE 40/60 und Pentan ist es gut löslich) leicht von eventuell gebildeten polaren Nebenprodukten abzutrennen.



Schema 16: Synthese von HMentCpNP **38**.

Im zweiten Reaktionsschritt wird am (*)-Kohlenstoff ein neues Chiralitätszentrum generiert. Im Fall des Dreibeinliganden HCpNP **25** entsteht das Racemat bezüglich dieser Position im Verhältnis 1:1. Das Zwischenprodukt **37** enthält aber durch den Menthylrest am Pyridinring schon chirale Information. Aus diesem Grund werden die entstehenden Diastereomere nicht mehr im Verhältnis 1:1 gebildet. Den ¹H-NMR-Spektren in Abbildung 18 kann man entnehmen, dass die beiden Diastereomere (*L*_{Ment},*R*_α) und (*L*_{Ment},*S*_α) etwa im Verhältnis 60 zu 40 entstehen (Rohprodukt). Die angereicherte Mischung enthält schon etwas mehr vom (*L*_{Ment},*S*_α)-Produkt, während

im dritten ^1H -NMR-Spektrum nur noch das reine ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-Diastereomer zu sehen ist. Das in CDCl_3 etwa bei 5.83 ppm auftretende Proton ist dem Cp-Ring zuzuordnen.

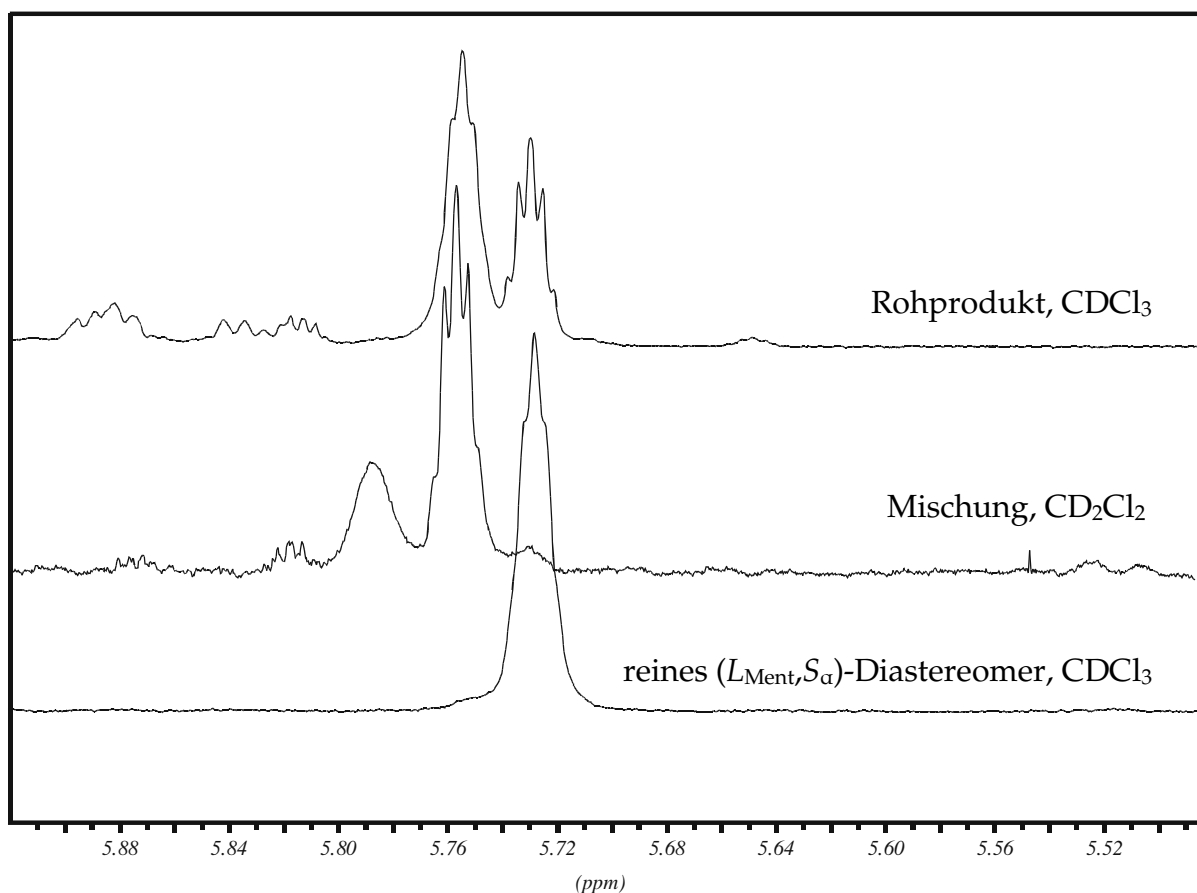


Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektren von HMENTCpNP **38**, 294 K, 400 MHz.

Zur Isolierung und Reinigung des Produkts HMENTCpNP **38** kristallisiert man die Verbindung aus Pentan aus. Dabei wird die eingeeengte Reaktionsmischung mit wenig Pentan versetzt, wobei sich **38** löst. Nach Filtration über eine kurze SiO_2 -Säule oder Celite® kristallisiert man bei -27°C . Bei dieser Temperatur wird die Lösung viskos. Beim Abdekantieren (Abpipettieren) der überstehenden Lösung bleibt ein öliges Film an den Kristallen haften, der durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Pentan ($<-27^\circ\text{C}$) entfernt werden kann. Unterlässt man diese Maßnahme, ist das Produkt nicht diastereomerenrein, denn bei der Kristallisation erfolgt nicht nur eine Reinigung, sondern man kann zudem das reine ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-Diastereomer (Konfiguration der α -Position zum Pyridinrings, (*)-Kohlenstoffatom) isolieren.

B) Kristallstruktur

Bei der beschriebenen Kristallisation aus Pentan entstehen Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristallstruktur (Abbildung 19) ergibt die ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-Konfiguration des (*)-Kohlenstoffatoms in α -Position zum Pyridinring. ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-HMentCpNP **38** zeigt in diesem Punkt normales Verhalten – es wird ausschließlich ein Diastereomer in das Kristallgitter eingebaut. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Wasserstoffatome bis auf das H-Atom der (*)-Position entfernt.

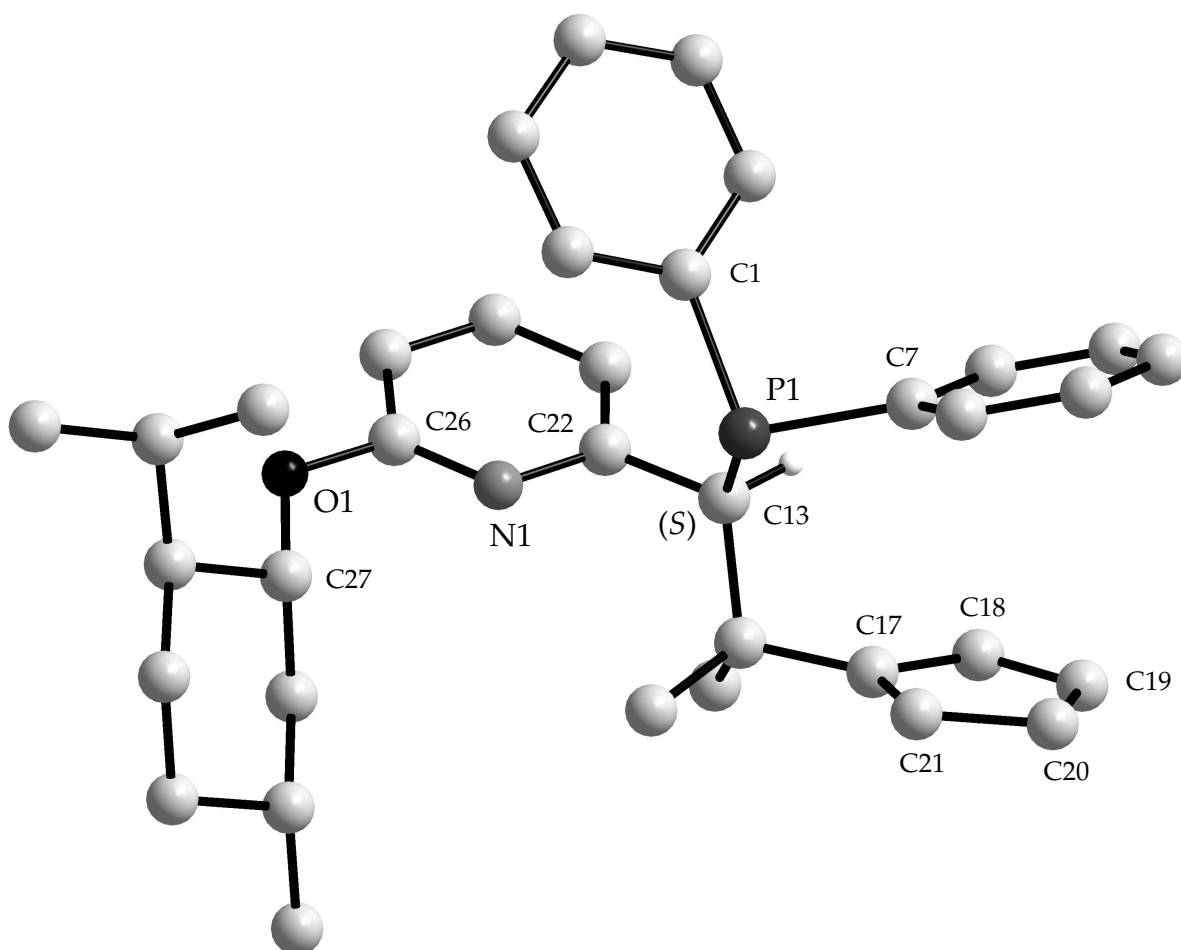


Abbildung 19: Kristallstruktur von ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-HMentCpNP **38**.

Gut zu sehen sind auch die Konfigurationen der asymmetrischen Kohlenstoffatome des Menthylsubstituenten mit 1(R), 2(S) und 5(R). Tabelle 6 enthält eine Zusammenfassung der wichtigsten Bindungslängen von ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-HMentCpNP **38**. Die planare

Anordnung des Cyclopentadienrings kann durch die Lage der Doppelbindungen von ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-**38** erklärt werden, die wie in Schema 16 zu erkennen ist, in den Positionen eins und drei zu finden sind. Die Bindungslängen in der Kristallstruktur bestätigen ebenfalls, dass der Substituent am Cyclopentadien in 2-Position gebunden ist. Die Bindungswinkel in Tabelle 7 zeigen die tetraedrische Umgebung des Phosphoratoms, wobei die Winkel etwas kleiner als Tetraederwinkel sind.

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
P1-C1	1.850(6)	C17-C18	1.464(3)
P1-C7	1.847(5)	C18-C19	1.340(1)
P1-C13	1.895(0)	C19-C20	1.474(1)
O1-C26	1.366(4)	C20-C21	1.480(3)
O1-C27	1.455(4)	C21-C17	1.347(4)

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen von ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-HMentCpNP **38**.

	Winkel [°]		Winkel [°]
C1-P1-C7	101.06(8)	C27-O1-C26	118.12(13)
C7-P1-C13	104.35(9)		
C13-P1-C1	100.84(8)		

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungswinkel von ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-HMentCpNP **38**.

C) NMR-Spektren

Bei der Auswertung der NMR-Spektren von **38** fällt bei Raumtemperatur die Breite der Signale auf. Zum einen erfolgt eine Doppelbindungsisomerisierung im Cp-Ring und es treten nach Auflösen von diastereomerenreinem ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-HMentCpNP **38** wie bei HCpNP **25** zwei Signalgruppen hier im Verhältnis von etwa 80:20 auf, das durch Integration der ^{31}P -NMR-Signale bestimmt werden konnte. Daraus kann man schließen, dass die beiden Doppelbindungsisomere bei Raumtemperatur bereits im

Gleichgewicht miteinander stehen.

Zum anderen ist die Rotation um die C-C-Einfachbindung zwischen dem Pyridinring und dem (*)-Kohlenstoff gehindert. In Abbildung 20 und an der Kristallstruktur kann man den hohen Platzbedarf der Substituenten am (*)-Kohlenstoff gut erkennen.

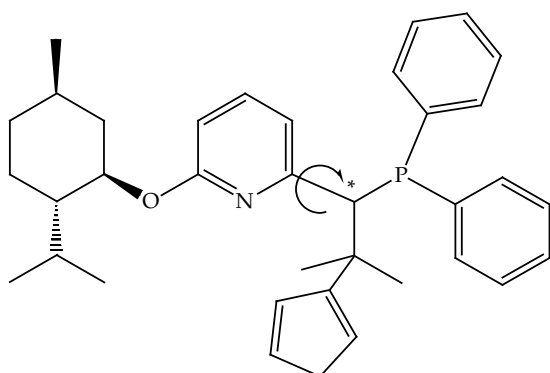


Abbildung 20: HMentCpNP **38**.

Der Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektren von diastereomerenreinem ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-HMentCpNP **38** bei 300 K zeigt bei etwa 4.2 ppm die Resonanz des Protons am (*)-Kohlenstoff (Abbildung 21). Aus der Integration geht hervor, dass beide Signale der Doppelbindungsisomeren in dem breiten Hügel enthalten sind. An dieser Position ist die Aufspaltung, die beim Abkühlen eintritt, besonders gut zu erfassen, weil die Rotation dieses Wasserstoffatom unmittelbar betrifft, d.h. die chemische Umgebung ändert sich für diese Position besonders stark, und weil keine anderen Signale in diesem Bereich auftreten. Kühlt man die Probe auf 233 K ab, spaltet das Signal bei 4.2 ppm auf und das System befindet sich bereits etwas unterhalb der Koaleszenztemperatur (siehe Theoretischer Teil).⁴⁹ Bei 193 K ist die Rotation so verlangsamt, dass drei scharfe Dubletts im Verhältnis von etwa 62:28:10 auftreten.

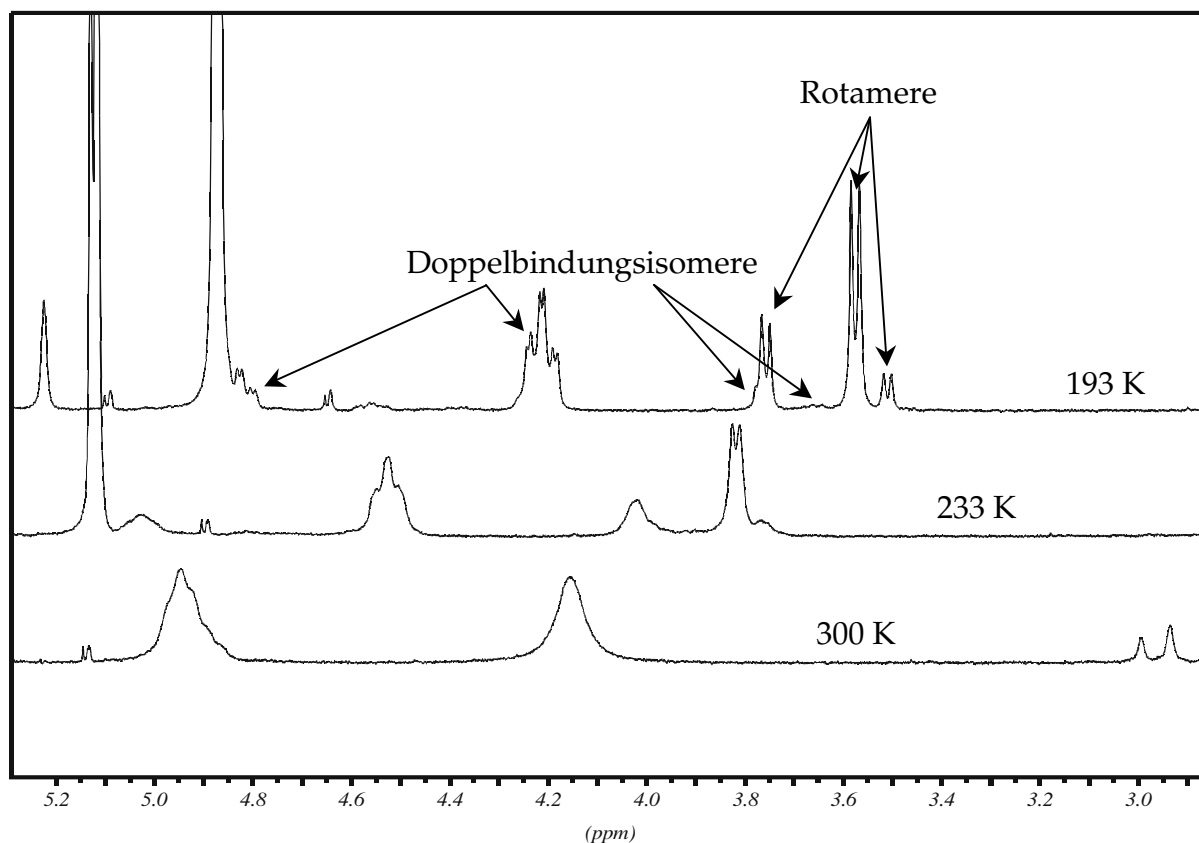


Abbildung 21: ^1H -NMR-Spektren von $(L_{\text{Ment}}, S_{\alpha})$ -HMentCpNP **38**, CDCl_3 .

In den Phosphorspektren von HMentCpNP **38** sind die beiden Diastereomere im Rohprodukt bei Raumtemperatur nicht auf den ersten Blick auszumachen. Vergrößert man den Bereich von -4 ppm bis -13 ppm, kann man unter den zwei Signalen des $(L_{\text{Ment}}, S_{\alpha})$ -Diastereomers einen breiten Hügel erkennen, der von ca. -6 ppm bis -10 ppm reicht (Abbildung 22). Bei gleicher Vergrößerung der Spektren verschwindet er für das reine $(L_{\text{Ment}}, S_{\alpha})$ -Diastereomer und man sieht nur noch die zwei scharfen Signale der Doppelbindungsisomeren im Cp-Ring im Verhältnis 80:20 (Abbildung 23). Wegen der Luftempfindlichkeit des Phosphoratoms in diesen Verbindungen werden die NMR-Untersuchungen mit stickstoffgesättigtem CD_2Cl_2 , dem etwas TMS zugefügt wurde, durchgeführt. Die Probe muss unter Schutzgas (N_2) abgefüllt werden. Um das NMR-Röhrchen luftdicht zu verschließen, wird etwas Parafilm um den Deckel gewickelt.

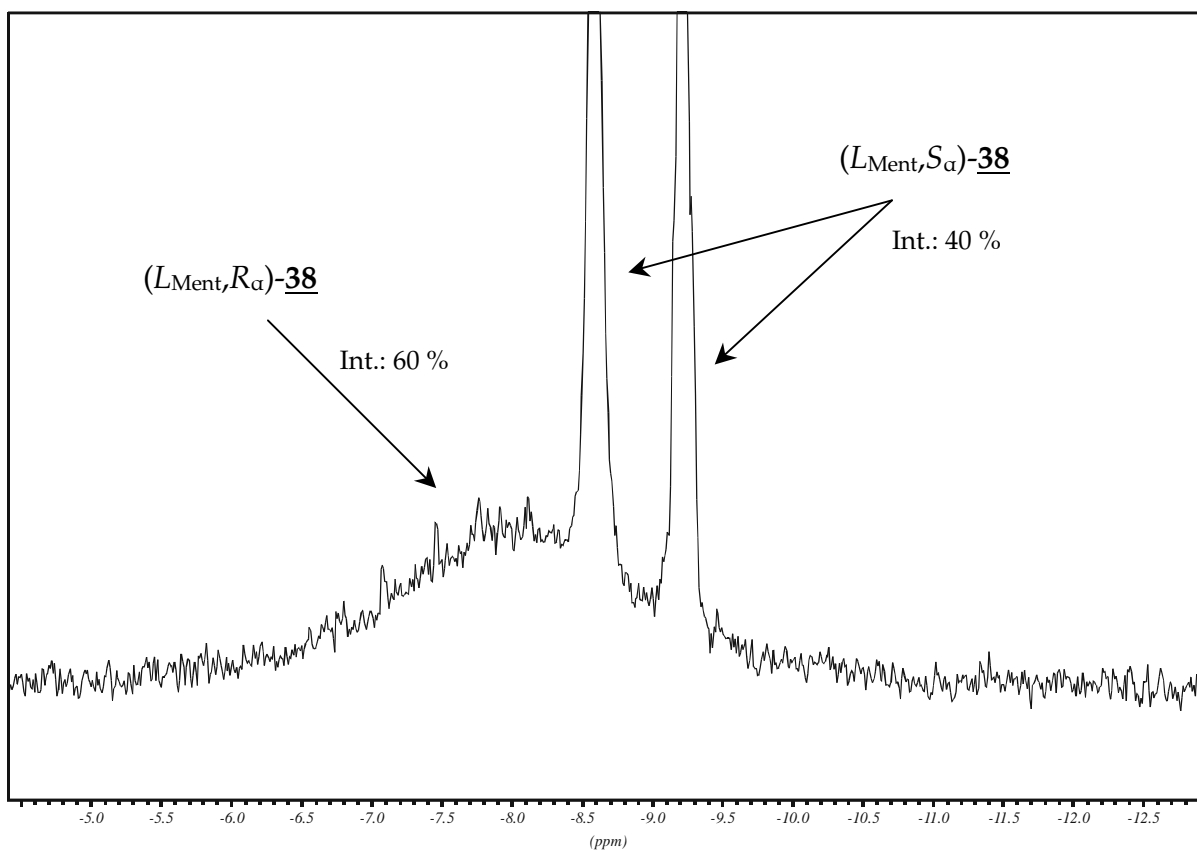


Abbildung 22: ^{31}P -NMR-Spektrum von HMentCpNP 38 in CD_2Cl_2 , 400 MHz, 300 K.

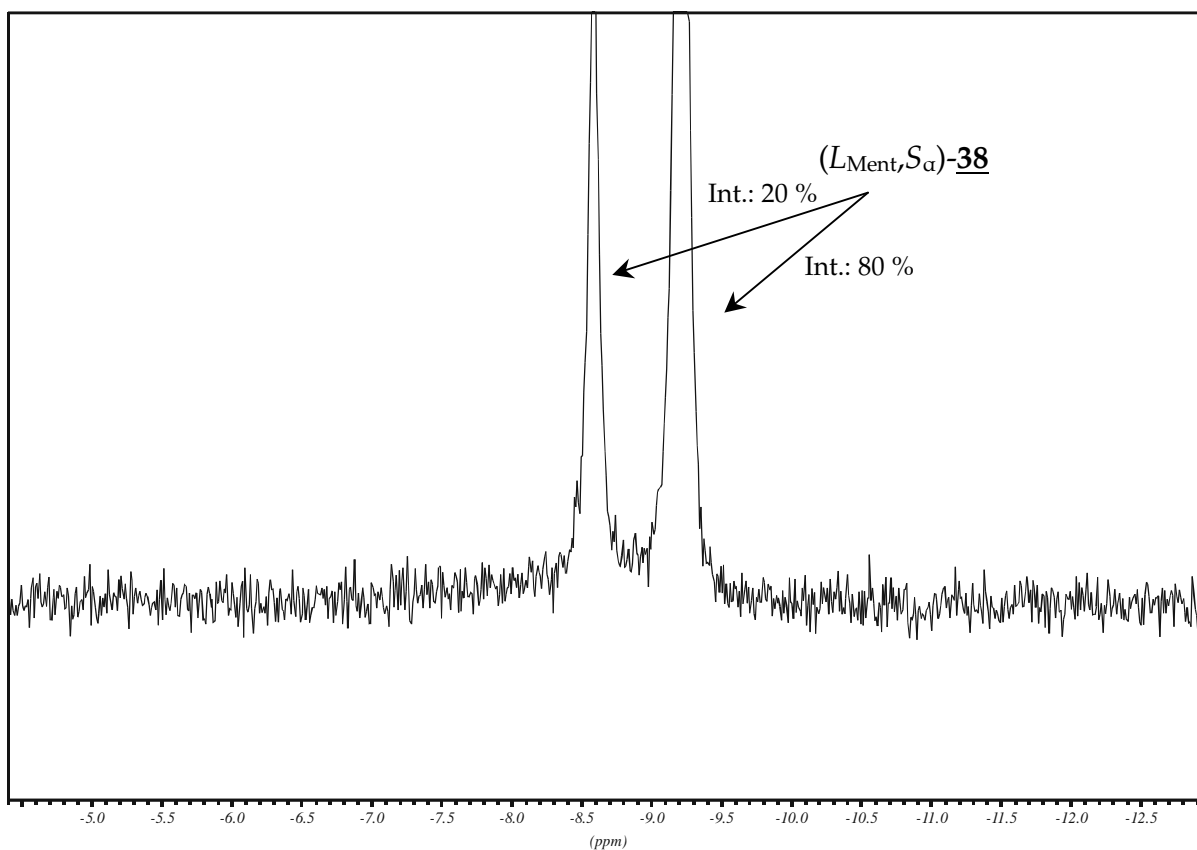


Abbildung 23: ^{31}P -NMR-Spektrum von $(L_{Ment,S_\alpha})\text{-HMentCpNP}$ 38 in CD_2Cl_2 , 400 MHz, 300 K.

Am Beispiel der ^{31}P -NMR-Spektren des ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-Diastereomers bei verschiedenen Temperaturen wird in Abbildung 24 nochmals die Aufspaltung der Signale deutlich. Während bei 300 K nur die beiden Doppelbindungsisomere als zwei breite Signale zu erkennen sind, kann man bei 233 K schon erahnen, dass es sich um eine komplexere Signalgruppe handeln muss. Bei 193 K schließlich ist die Rotation um die C–C-Einfachbindung so verlangsamt, dass man die einzelnen Rotamere auflösen kann und sechs Peaks zu erkennen sein müssten. In diesem Fall überlagern sich die Signale, sodass nur fünf zu sehen sind. Auf eine Abbildung des ^{31}P -NMR-Spektrums der Mischung wird in diesem Fall verzichtet, da es aus 12 Linien besteht – jeweils drei für die Rotamere, die dann noch in jeweils zwei Peaks für die Doppelbindungs-isomere aufspalten. Eine genaue Zuordnung zu bestimmten Diastereomeren bzw. Isomeren kann nicht gemacht werden.

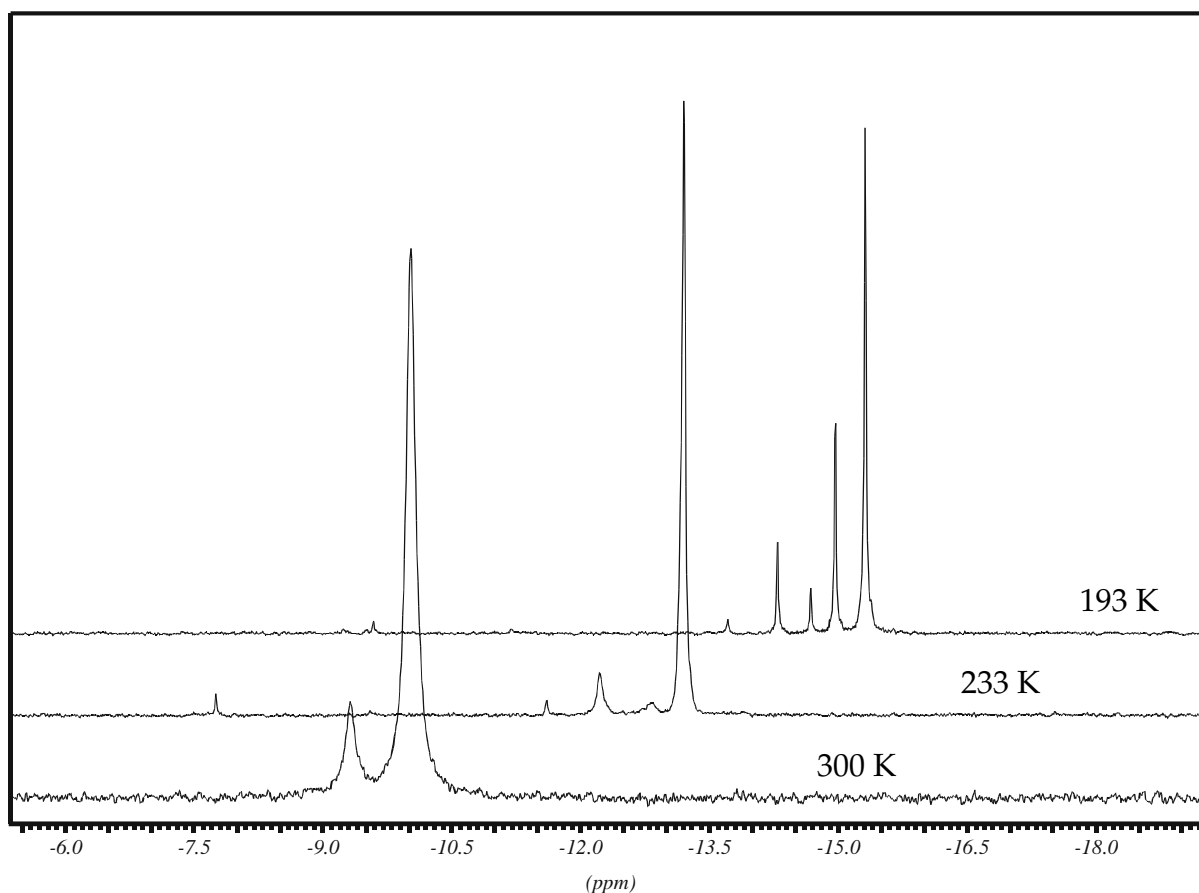


Abbildung 24: ^{31}P -NMR-Spektren von ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-HMentCpNP 38, CD_2Cl_2 , 400 MHz.

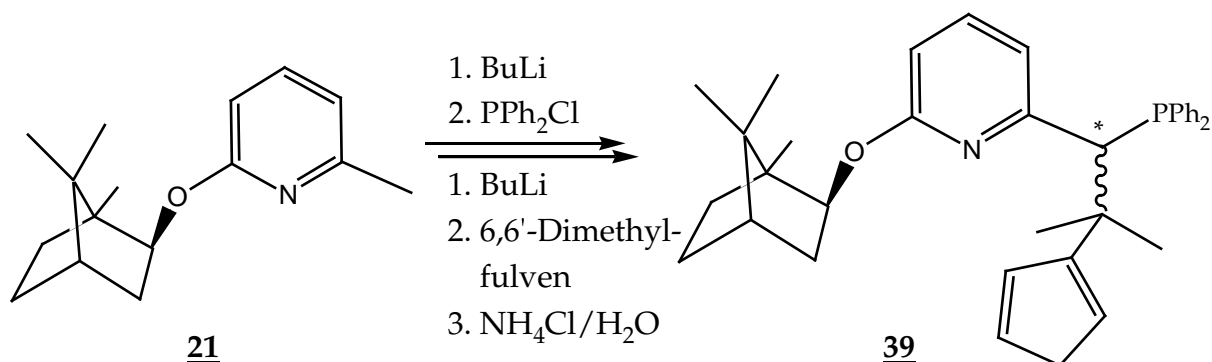
D) Zusammenfassung

Durch Substitution am Pyridinring mit dem Menthylrest werden zwei Diastereomere ($L_{\text{Ment}}, R_{\alpha}$) und ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$) gebildet. Die Chiralität am α -Kohlenstoffatom zum Pyridinring wird erst im letzten Schritt der Synthese eingeführt. Die Abtrennung von diastereomerenreinem ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-HMentCpNP erfolgt durch Kristallisation aus einer Lösung von HMentCpNP **38** in Pentan bei -27°C . Der Ligand besitzt drei mögliche Koordinationsstellen, mit denen er an ein Metall binden kann – das Phosphoratom, das Stickstoffatom und den Cp-Ring.

1.2.5 Ligand HBornCpNP **39**

A) Synthese

Die Darstellung von HBornCpNP **39** (Schema 17) unterscheidet sich kaum von der des HMentCpNP-Liganden (siehe Synthese von HMentCpNP **38**). Die Kristallisation gestaltet sich schwieriger als im Fall von **38**. Aus Pentan und anderen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen ölt der Ligand **39** meist aus oder er fällt als sehr feines, nicht filtrierbares Pulver an. Zudem erfolgt keine Anreicherung eines Diastereomeren bezüglich der (*)-Position. Trotz der vielen Gemeinsamkeiten mit **38** konnten von **39** keine Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.



Schema 17: Synthese von HBornCpNP **39**.

B) NMR-Spektren

Im letzten Schritt der Synthese wird am α -C zum Pyridinring ein weiteres Chiralitätszentrum gebildet, wodurch zwei Diastereomere ($S_{\text{Born}}, S_{\alpha}$) und ($S_{\text{Born}}, R_{\alpha}$) entstehen. Abbildung 25 zeigt, dass das ^{31}P -NMR-Spektrum von HBornCpNP **39** bei Raumtemperatur breit ist und aus zwei Hügeln bei -8.45 und -9.94 ppm besteht. Integration durch eine Deconvolution-Funktion ergibt ein Verhältnis von 37 zu 63, was den beiden Diastereomeren bezüglich der α -Position zum Pyridinring entspricht. Wird die Probe in CD_2Cl_2 auf 233 K abgekühlt, werden die Peaks schärfer, und die beiden Diastereomere können getrennt ausgewertet werden (Abbildung 26). Die Signale bei -8.98 und -10.40 ppm sind dem einen, die bei -10.57 und -11.05 ppm dem zweiten Diastereomer zuzuordnen. Das Verhältnis der Diastereomeren zueinander ändert sich im Vergleich zu Raumtemperatur nicht. Für jedes der beiden Diastereomere sind zwei Doppelbindungsisomere bezüglich des Cp-Rings zu sehen, die im Verhältnis 30:70 auftreten.

Erniedrigt man die Temperatur weiter, wird jedes der vier Signale nochmals in die drei Rotamere aufgespalten. Allerdings überlagern sich die Peaks, so dass keine Zuordnung mehr im Hinblick auf die Diastereomeren gemacht werden kann. Aus diesem Grund wird auf eine Abbildung des ^{31}P -NMR-Spektrums bei 193 K verzichtet.

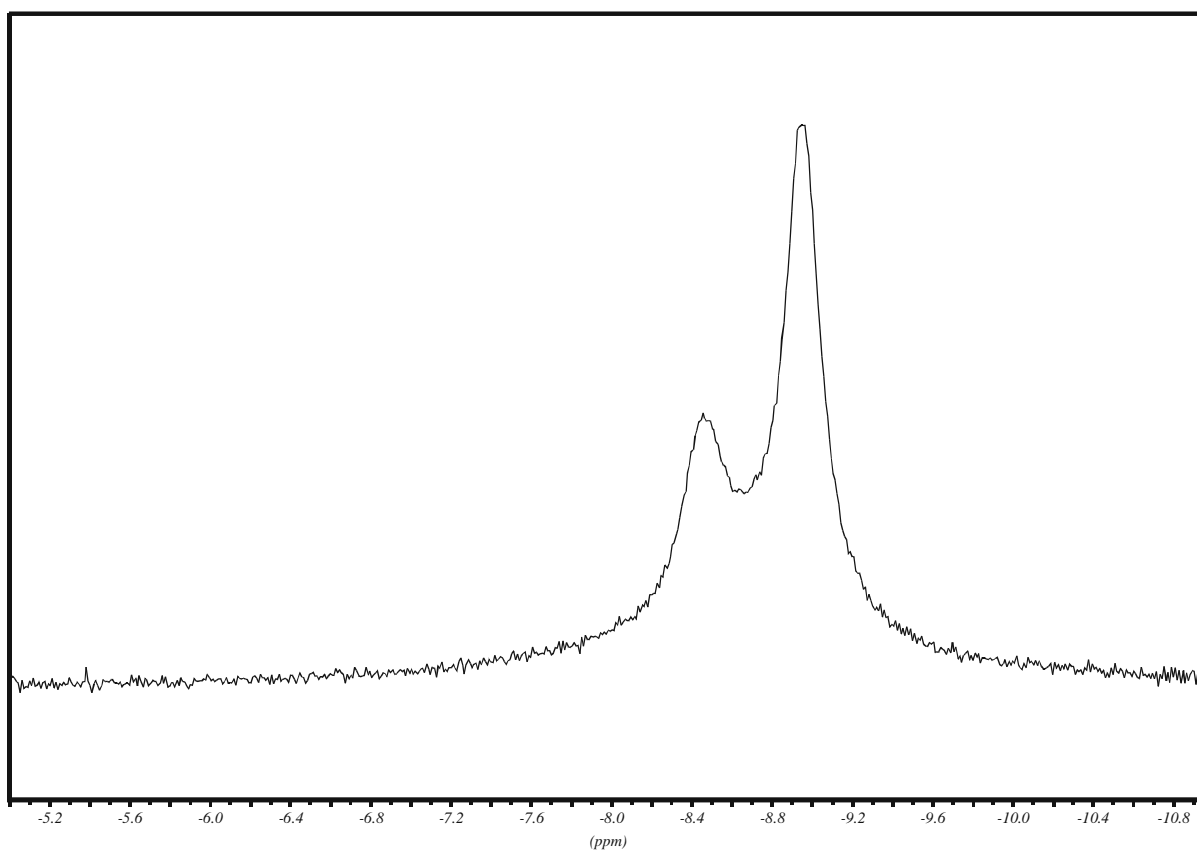


Abbildung 25: ^{31}P -NMR-Spektrum von HBornCpNP 39 in CD_2Cl_2 , 294 K.

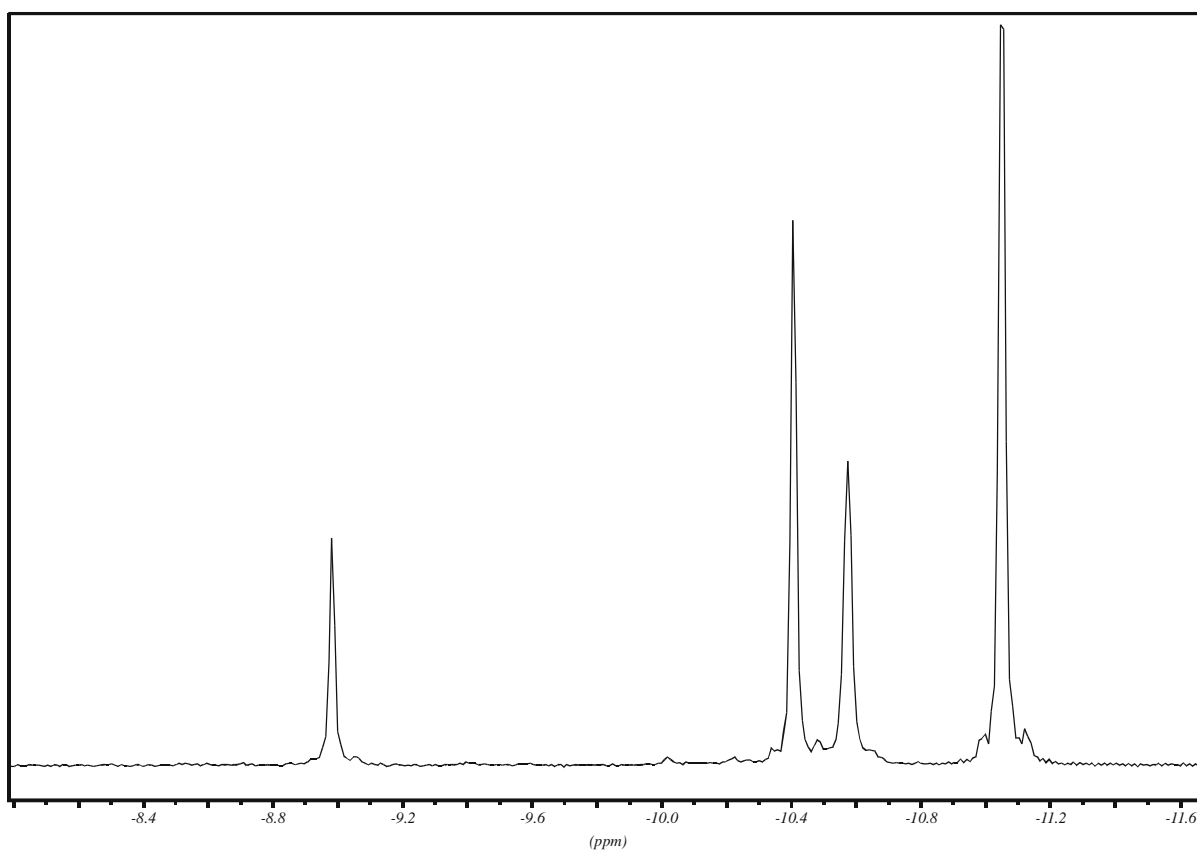


Abbildung 26: ^{31}P -NMR-Spektrum von HBornCpNP 39 in CD_2Cl_2 , 233 K.

C) Zusammenfassung

Wie bei Ligand HMentCpNP 38 werden bei HBornCpNP 39 durch die Substitution am Pyridinring mit dem Bornylrest und durch Bildung eines weiteren Chiralitätszentrums am α -Kohlenstoffatom zum Pyridinring zwei Diastereomere ($S_{\text{Born}}, S_{\alpha}$) und ($S_{\text{Born}}, R_{\alpha}$) gebildet. Bisher konnten die beiden aber weder durch Chromatographie noch durch Kristallisation oder Fällung getrennt werden.

1.2.6 Dreibeinliganden – Zusammenfassung

Im Laufe dieser Arbeit wurden die drei Liganden HCpNP 25, HMentCpNP 38 und HBornCpNP 39 synthetisiert (Abbildung 27). Über leicht zugängliche Vorstufen erfolgt die Darstellung der luftempfindlichen Liganden in einer Eintopfsynthese. Die Verbindungen entstehen als Racemat (25) oder mit nur geringen Diastereomerenüberschüssen (38, 39). Bei einer Koordination an ein Metallatom können der Cp-Ring, das Phosphor- und das Stickstoffatom binden. Koordinieren alle drei der möglichen Koordinationsstellen, sind nur pseudotetraedrische Komplexe mit dreibeiniger Klavierstuhlgeometrie und damit fixierter Metallchiralität möglich, doch auch andere Bindungsweisen sind denkbar.

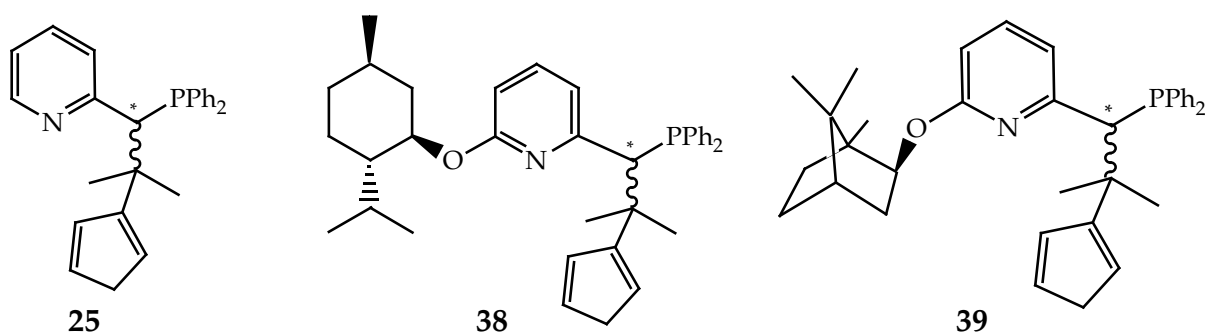


Abbildung 27: Dreibeinliganden.

Zum Beispiel koordiniert HCpNP 25, bei dessen Synthese das Racemat bezüglich der (*)-Position entsteht, durch Komplexierung an Palladium mit der Phosphor- und der Stickstofffunktion des Liganden. Ist bereits das Anion des enantiomerenreinen Liganden (*R*)-(-)-*N,N*-Dimethyl-1-phenylethylamin 30 an das Palladium gebunden, entstehen zwei Diastereomere (Abbildung 28), die zwar angereichert, aber nicht getrennt werden konnten.

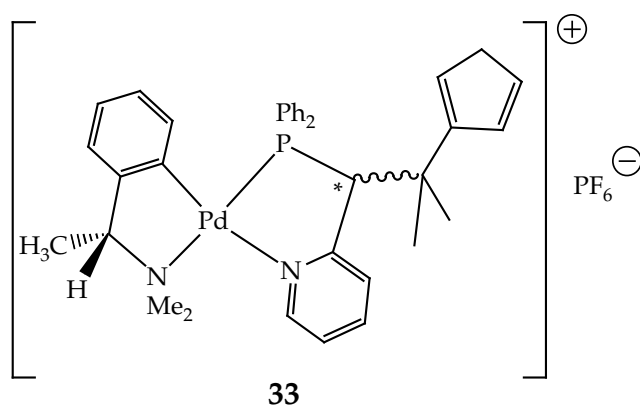


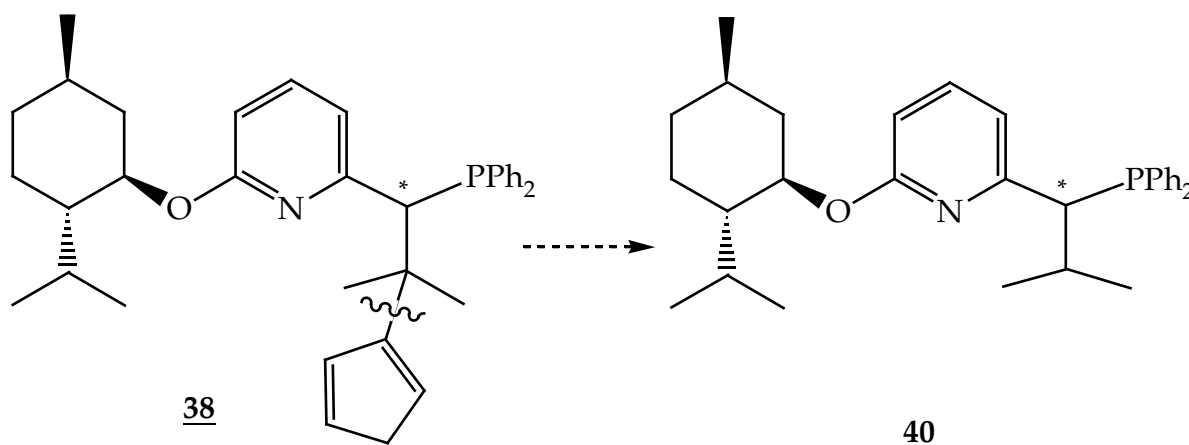
Abbildung 28: Palladiumkomplex 33.

Die Diastereomere des Liganden HBornCpNP 39 konnten durch die allgemein üblichen Methoden Chromatographie, Kristallisation und Fällung bisher nicht getrennt werden. Von HMentCpNP 38 dagegen konnte das Diastereomer mit der (*L*_{Ment},*S*_α)-Konfiguration durch Kristallisation rein isoliert werden. Ein Vorteil dieser Kristallisation ist, dass mit großen Mengen gearbeitet werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, diastereomerenreines (*L*_{Ment},*S*_α)-HMentCpNP 38 im Makromaßstab zu synthetisieren.

1.3 Zweizählige N,P-Liganden

1.3.1 Ligand MentⁱPrNP 40

Im vorangegangenen Kapitel wurden Dreibeinliganden besprochen, die bezüglich der Metallchiralität stabile pseudotetraedrische Komplexe bilden. Um die Dreibeinliganden HMentCpNP 38 und HBornCpNP 39 bezüglich ihrer einzigartigen Eigenschaft, die Chiralität am Zentralmetall zu determinieren, mit anderen Liganden vergleichen zu können, wird der zweizählige N,P-Ligand MentⁱPrNP 40 synthetisiert (Schema 18). Formal resultiert 40 aus einer Abspaltung des Cp-Rings aus 38.

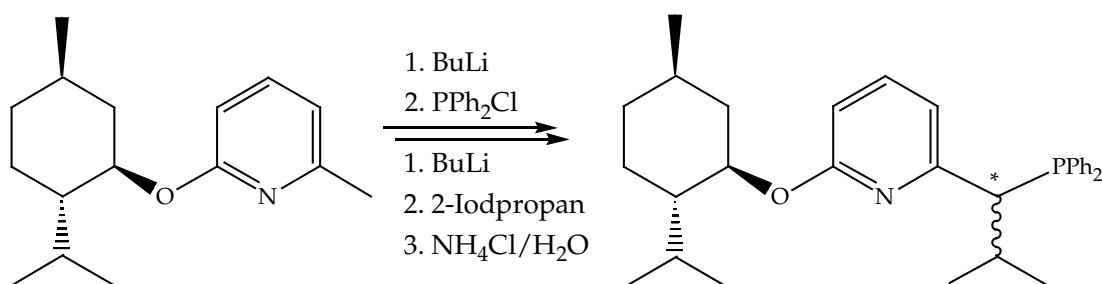


Schema 18: Formale Synthese von MentⁱPrNP 40.

Der bei einer Komplexierung von MentⁱPrNP 40 an [CpRhCl₂]₂ resultierende Rhodiumkomplex unterscheidet sich bei sonst gleicher Bindungsweise nur um zwei Wasserstoffatome von der Verbindung, die HMentCpNP 38 bei der Reaktion mit RhCl₃·3H₂O ergibt. Die Katalyseergebnisse mit den Metallkomplexen sollten Rückschlüsse auf den Einfluss der Chiralität am Zentralmetall zulassen. Im Fall des Dreibeinliganden wird diese durch das (*)-Kohlenstoffatom festgelegt, bei Komplexen mit der zweizähligen P,N-Verbindung und dem davon unabhängigen Cp-Ligand ist das asymmetrische Metallatom oft einer mehr oder weniger raschen Epimerisierung unterworfen (siehe Metallkomplexe).

A) Synthese

Vom präparativen Gesichtspunkt aus erfolgt die Darstellung des zweizähligen Liganden **MentⁱPrNP 40** recht ähnlich der Synthese der Dreibeinliganden **HCpNP 25**, **HMentCpNP 38** und **HBornCpNP 39**. Der Unterschied besteht darin, dass im zweiten Reaktionsschritt 2-Iodpropan als Elektrophil verwendet wird. Aus dem prochiralen α -Kohlenstoff wird auch in diesem Fall ein neues Stereozentrum (*).



Schema 19: Synthese von **MentⁱPrNP 40**.

Die zwei möglichen Diastereomere entstehen im Verhältnis 52:48. Der Diastereomenüberschuss ist damit etwas kleiner als bei der Darstellung der Dreibeinliganden, was wahrscheinlich auf den geringeren sterischen Anspruch der Isopropylgruppe im Vergleich zum Fulven zurückzuführen ist. Ein weiterer Grund dafür könnte die höhere Reaktivität von 2-Iodpropan bei der nukleophilen Substitution sein, da Iod eine gute Abgangsgruppe darstellt. Eine Hinderung der Rotation um die C–C-Einfachbindung zwischen dem Pyridinring und dem (*)-Kohlenstoffatom tritt in diesem Fall nicht auf, weil die Isopropylgruppierung in **MentⁱPrNP 40** im Vergleich zur 2-Isopropyl-1,3-cyclopentadienyl-Funktion in **MentCpNP 38** weniger sperrig ist. In den NMR-Spektren kann man daher bei Raumtemperatur scharfe Signale beobachten.

Bei der Isolierung fällt die Verbindung als farbloses Öl an, das in nahezu allen organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen, chlorierten Verbindungen und Alkanen gut löslich ist. Das Phosphoratom von **40** ist so luftempfindlich, dass bei massenspektroskopischen Untersuchungen nur das Phosphanoxid detektiert wird.

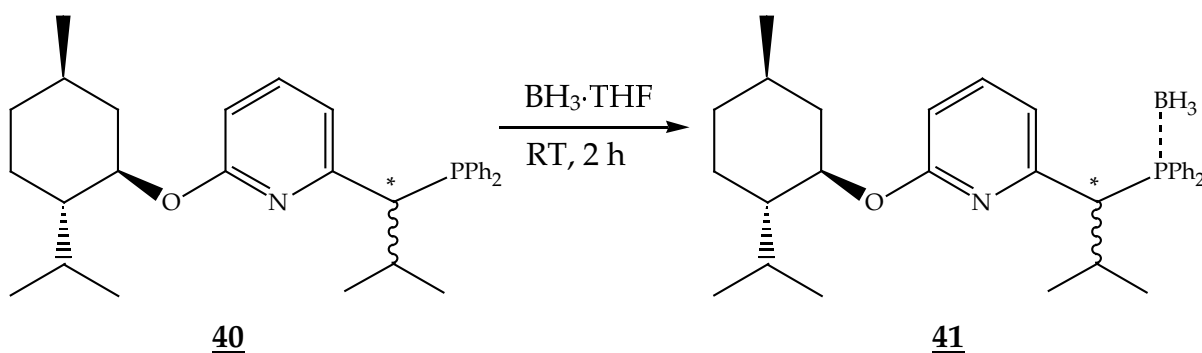
B) Diastereomerentrennung

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, MentⁱPrNP 40 zu kristallisieren oder zu fällen, aber die Verbindung ist zu gut löslich. Trennung durch Chromatographie erweist sich aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der Substanz als problematisch. Eine Möglichkeit, dieses Problem, zu umgehen, ist die Einführung der BH₃-Schutzgruppe am Phosphoratom.

1.3.2 Ligand MentⁱPrNPBH₃ 41

A) Synthese

Eine gängige Methode, um den Phosphor vor Oxidation zu schützen, ist die Umsetzung mit BH₃·THF. Dabei komplexiert die Elektronenmangelverbindung BH₃ an das freie Elektronenpaar des Phosphors. Um die Verbindung MentⁱPrNPBH₃ 41 darzustellen, löst man MentⁱPrNP 40 in Ether und fügt bei Raumtemperatur die äquivalente Menge einer BH₃·THF-Lösung hinzu (Schema 20). Nach der schnell verlaufenden Addition werden die Lösungsmittel THF und Ether abgezogen und das Produkt bleibt in quantitativer Ausbeute als zähes, farbloses Harz zurück, das nach längerer Zeit glasartig erstarrt.



Schema 20: Synthese von MentⁱPrNPBH₃ 41.

B) Diastereomerentrennung

Aufgrund der sehr guten Löslichkeit von **41** konnte es bisher aus keinem Lösungsmittel kristallisiert oder gefällt werden. Experimentelle Arbeiten werden durch die Einführung der BH₃-Schutzgruppe erleichtert, da die Schutzgastechnik entfällt und an Luft und mit nicht absoluten Lösungsmitteln gearbeitet werden kann. Zahlreiche Versuche der Säulen- und Mitteldruckchromatographie brachten keine Anreicherung eines Diastereomeren. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse einiger Dünnschichtchromatographien wiedergegeben.

Träger	LM 1	LM 2	Verhältnis LM 1 : LM 2	R _f =
SiO ₂	Toluol	-	-	0.65
SiO ₂	CH ₂ Cl ₂	-	-	0.85
SiO ₂	Ether	-	-	0.95
SiO ₂	PE	EE	10 : 1	0.32
SiO ₂	PE	EE	1 : 1	0.69
SiO ₂	PE	CH ₂ Cl ₂	10 : 1	0.07
SiO ₂	PE	CH ₂ Cl ₂	5 : 2	0.19
SiO ₂	PE	CH ₂ Cl ₂	1 : 1	0.78
SiO ₂	CH ₂ Cl ₂	Methanol	50 : 1	0.73
Al ₂ O ₃	Pentan	EE	50 : 1	0.42
Al ₂ O ₃	Pentan	EE	30 : 1	0.64
Al ₂ O ₃	Pentan	EE	15 : 1	0.86
SiO ₂	Pentan	EE	10 : 1	0.47
SiO ₂	Pentan	EE	5 : 1	0.67

Tabelle 8: Ergebnisse der Dünnschichtchromatographie mit MentⁱPrNPBH₃ **41**.

Aus der obigen Tabelle kann man entnehmen, dass MentⁱPrNPBH₃ **41** in der Dünnschichtchromatographie schon mit unpolaren Mischungen recht hohe R_F-Werte zeigt. Auf SiO₂-beschichteten Platten läuft die Verbindung etwas langsamer als auf Al₂O₃-Platten. Teilweise ist der Punkt der Substanz in die Länge gezogen, was auf leicht unterschiedliche Laufeigenschaften der beiden Diastereomere hindeuten könnte. Bei Chromatographien mit diesen Mischungen ist keine Anreicherung festzustellen.

Bei Trennung mittels analytischer HPLC wird der Detektor auf das Absorptionsmaximum bei 220 nm eingestellt. Die genauen technischen Daten der achiralen Säule und der sonstigen Bedingungen sind im experimentellen Teil zu finden. Für die Probenvorbereitung löst man 1 mg der Substanz in 1 ml Acetonitril. Es werden dann 15 µl der eben bereiteten Probelösung eingespritzt. Beim ersten Versuch wurde das Lösungsmittelgemisch Wasser:CH₃CN recht polar eingestellt, was zu einem langsamen Eluieren der Substanzen auf den reversed-phase-Säulen der Hochdruckflüssigkeitschromatographie führte (Tabelle 9). Zu Beginn wurde 30 Minuten lang mit einem Lösungsmittelgemisch von Wasser:CH₃CN von 90:10 gearbeitet. Nach einer Laufzeit von 60 Minuten wurde die Chromatographie abgebrochen. Die Retentionszeiten der beiden Diastereomere betragen 55.02 und 55.84 Minuten, was einem Unterschied von nur 49 Sekunden entspricht. Aufgrund dieses geringen Abstands der beiden Punkte und der langen Retentionszeiten ist eine präparative HPLC-Trennung unter diesen Bedingungen nicht zu empfehlen. Dazu kommt noch, dass die zwei Spots ineinander laufen, d.h. es konnte keine Grundlinientrennung der Signale erreicht werden.

Zeit [min]	LM 1: Wasser	LM 2: CH ₃ CN	Durchfluss [ml/min]
0	90	10	0.8
30	5	95	0.8
60	5	95	0.8

Tabelle 9: HPLC-Versuch 1 zur Trennung der Diastereomere von MentⁱPrNPBH₃ **41**.

Ein zweiter Versuch mit etwas anderen experimentellen Bedingungen (Tabelle 10) ergibt Retentionszeiten von 36.43 und 37.18 Minuten. Die beiden Peaks sind zwar noch nicht grundliniengetrennt, aber es erfolgte eine deutliche Verbesserung im Vergleich zum ersten Versuch (Abbildung 29).

Zeit [min]	LM 1: Wasser	LM 2: CH ₃ CN	Durchfluss [ml/min]
0	12	88	0.8
30	2	98	0.8
60	2	98	0.8

Tabelle 10: HPLC-Versuch 2 zur Trennung der Diastereomere von MentⁱPrNPBH₃ 41.

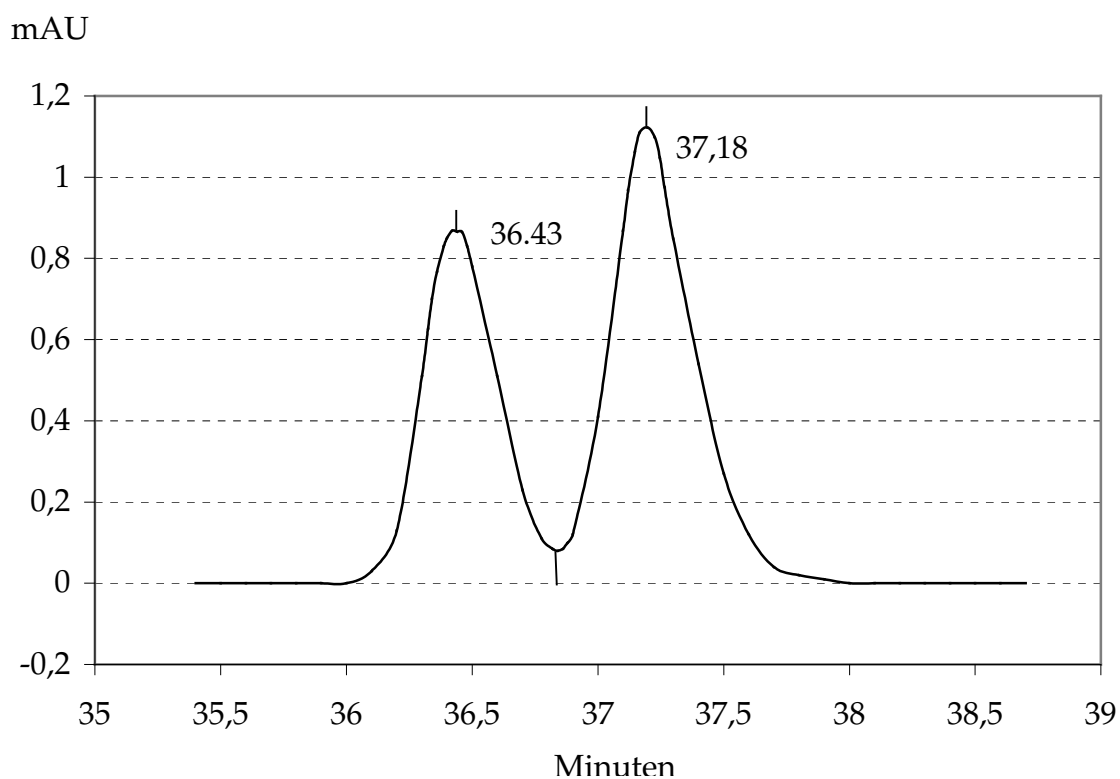


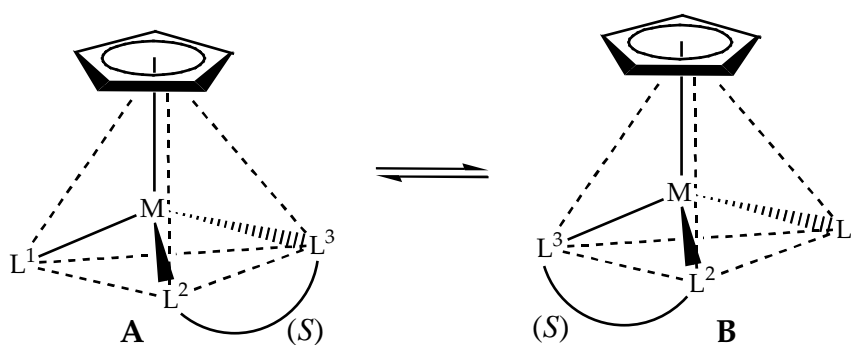
Abbildung 29: Analytische HPLC-Trennung von MentⁱPrNPBH₃ 41.

2 Metallkomplexe

2.1 Metallkomplexe mit zweizähligen Liganden

2.1.1 Allgemeines

Im Laufe dieser Arbeit wurden sowohl zweizählige als auch mehrzählige Liganden synthetisiert. Enthält der Komplex neben dem Cp-Liganden sowohl einen einzähligen achiralen Liganden, als auch einen zweizähligen Liganden mit definiertem Stereozentrum (S_L), werden durch die Komplexbildung zwei Diastereomere (R_M, S_L) und (S_M, S_L) gebildet, die sich in der neu gebildeten Konfiguration des Metallzentrums unterscheiden. In Lösung sind Metallkomplexe dieses Typs oft einer mehr oder wenig schnellen Epimerisierung unterworfen (Schema 21).¹⁴ Kristallisiert aus der Lösung nur eines der beiden Diastereomere, die in einem Gleichgewicht miteinander stehen, spricht man von einer asymmetrischen Transformation zweiter Ordnung.⁵⁰



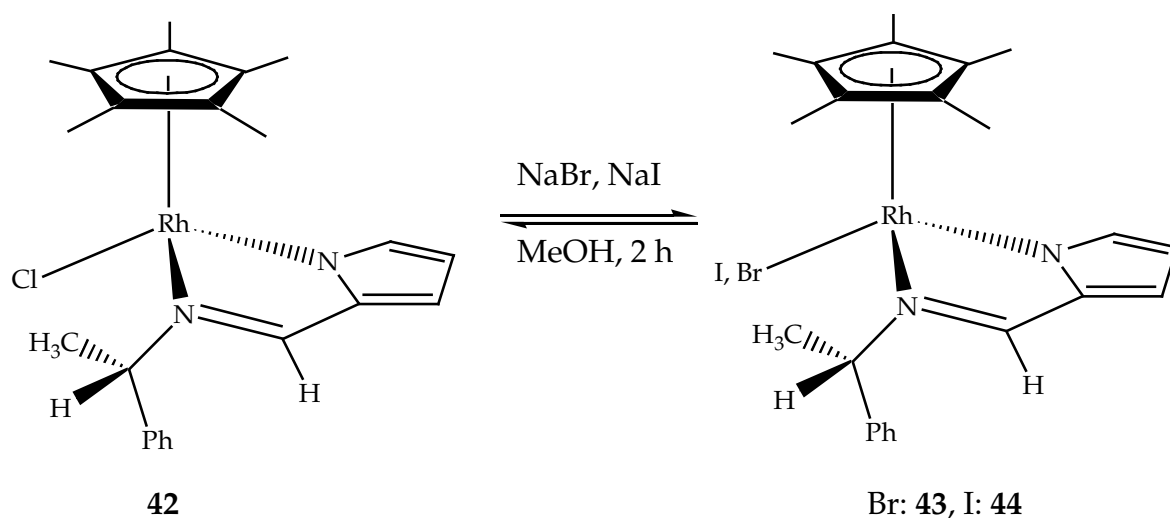
Schema 21: Epimerisierungsgleichgewicht zwischen A und B.

Löst man die Kristalle mit dem diastereomerenreinen Komplex, kann man die Epimerisierung zwischen A und B oft ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen. Durch Integration geeigneter Signale kann bei fest eingestellter Temperatur zeitabhängig das Diastereomerenverhältnis ermittelt werden. Für den Bereich der schnellen Epimerisierungen stehen Koaleszenzmessungen zur Verfügung. Die theoretischen und mathematischen Grundlagen für diese Untersuchungsmethoden sind im Theoretischen Teil auf den Seiten 11 ff wiedergegeben.

2.1.2 Cp*Rh(pepy)Br 43 und Cp*Rh(pepy)I 44

A) Synthese

Durch Deprotonierung von Hpepy 16 mit NaH in CH₂Cl₂ und anschließende Zugabe von [Cp*RhCl₂]₂ wird der ungeladene Rhodiumkomplex Cp*Rh(pepy)Cl 42 dargestellt.¹² In Methanol erfolgt durch Umsetzung mit einem zehnfachen Überschuss an NaBr oder NaI der Austausch des Chloridsubstituenten. Die Reaktionen verlaufen bei Raumtemperatur rasch (Schema 22). Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der chlorierten und der bromierten 43 bzw. iodierten 44 Spezies ein. Um den Chloridsubstituenten vollständig auszutauschen, wiederholt man die Prozedur dreimal. Auf diese Weise sind nahezu quantitative Ausbeuten möglich.



Schema 22: Halogenaustausch im Komplex Cp*Rh(pepy)Cl 42.

Die Umsetzung von Metallkomplexen, die Chloridliganden enthalten, mit Halogenidsalzen in Methanol oder Ethanol stellt eine Methode dar, um Chlorid zu substituieren. Durch den Austausch ändert sich die chemische Verschiebung der Protonen im ¹H-NMR-Spektrum, was zur Umsatzkontrolle ausgenutzt werden kann. Durch dreimalige Wiederholung mit einem zehnfachen Überschuss beträgt das Verhältnis Produkt zu Edukt etwa 99.9 zu 0.1.

B) Kristallstrukturen

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man durch langsame Eindiffusion von PE 40/60 in Lösungen der Verbindungen $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Br}$ **43** und $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{I}$ **44**. Dazu wird die Verbindung bei Raumtemperatur in Toluol gelöst und mit Petrolether überschichtet. Abbildung 30 zeigt die Kristallstruktur von $(R_{\text{Rh}}, S_{\text{C}})\text{-Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Br}$ **43**, in der die pseudo-tetraedrische Umgebung des zentralen Rhodiumatoms deutlich erkennbar ist. Auf eine Abbildung der Struktur von $(R_{\text{Rh}}, S_{\text{C}})\text{-44}$ wird verzichtet, weil die Parameter sehr ähnlich denen des bromsubstituierten Derivats sind.

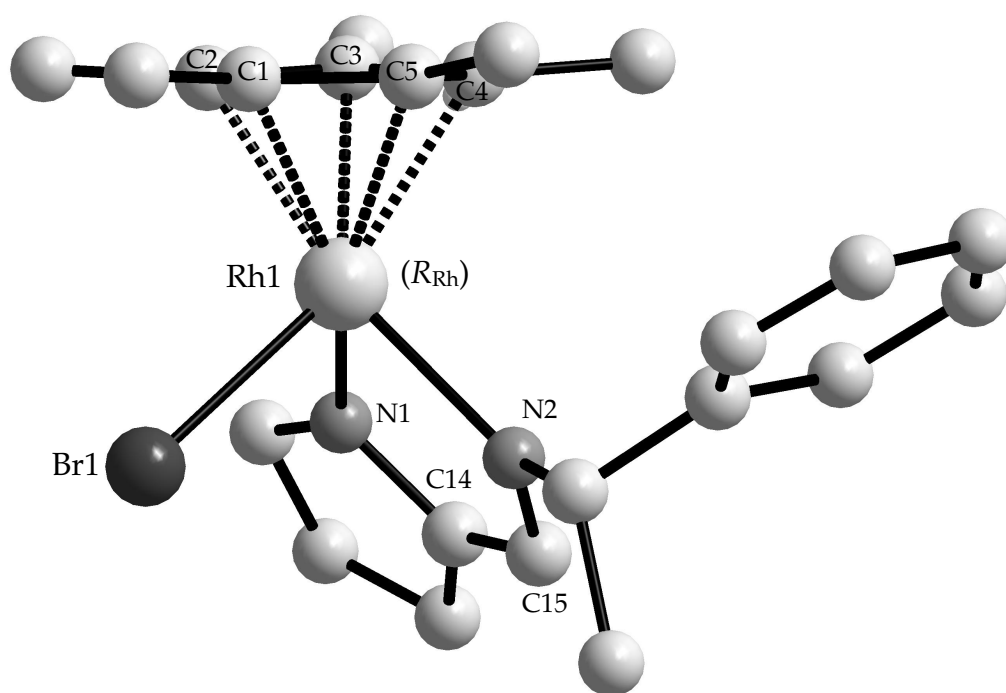


Abbildung 30: Kristallstruktur von $(R_{\text{Rh}}, S_{\text{C}})\text{-Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Br}$ **43**.

In Tabelle 11 sind die wichtigsten Bindungslängen der Komplexe zusammengefasst. Für die Iodid-Verbindung soll die gleiche Nummerierung wie für $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Br}$ gelten. Die Kohlenstoffatome eins bis fünf bilden den Cp-Teil des Pentamethylcyclopentadienylliganden. Die beiden Tabellen 12 und 13 enthalten wichtige Bindungswinkel sowie Angaben über die Verdrillung des Chelatrings, der bei der Komplexbildung zwischen dem Zentralmetall und dem pepy-Liganden ausgebildet wird.

Abstand [Å]		Abstand [Å]	
Cp*Rh(pepy)Br <u>43</u>		Cp*Rh(pepy)I <u>44</u>	
Rh1-C1	2.191(3)	Rh1-C1	2.149(3)
Rh1-C2	2.138(3)	Rh1-C2	2.180(3)
Rh1-C3	2.160(3)	Rh1-C3	2.194(3)
Rh1-C4	2.141(3)	Rh1-C4	2.144(3)
Rh1-C5	2.196(3)	Rh1-C5	2.162(3)
Rh1-N1	2.075(2)	Rh1-N1	2.079(2)
Rh1-N2	2.151(2)	Rh1-N2	2.139(2)
Rh1-Br1	2.5396(4)	Rh1-I1	2.7016(4)

Tabelle 11: Bindungslängen von (R_{Rh},S_C)-Cp*Rh(pepy)Br 43 und (R_{Rh},S_C)-Cp*Rh(pepy)I 44.

Winkel [°]		Winkel [°]	
Cp*Rh(pepy)Br <u>43</u>		Cp*Rh(pepy)I <u>44</u>	
N1-Rh1-N2	77.44(9)	N1-Rh1-N2	77.61(9)
N2-Rh1-Br1	86.19(6)	N2-Rh1-I1	87.77(6)
Br1-Rh1-N1	90.04(6)	I1-Rh1-N1	89.92(6)

Tabelle 12: Bindungswinkel von (R_{Rh},S_C)-Cp*Rh(pepy)Br 43 und (R_{Rh},S_C)-Cp*Rh(pepy)I 44.

Winkel [°]		Winkel [°]	
Cp*Rh(pepy)Br <u>43</u>		Cp*Rh(pepy)I <u>44</u>	
Rh1-N1-C14-C15	8.8(3)	Rh1-N1-C14-C15	6.3(3)
N1-C14-C15-N2	-6.1(4)	N1-C14-C15-N2	-4.3(4)
C14-C15-N2-Rh1	0.3(4)	C14-C15-N2-Rh1	0.1(4)
C15-N2-Rh1-N1	3.3(2)	C15-N2-Rh1-N1	2.5(2)

Tabelle 13: Diederwinkel von (R_{Rh},S_C)-Cp*Rh(pepy)Br 43 und (R_{Rh},S_C)-Cp*Rh(pepy)I 44.

Während im Fall von **42** das in Lösung thermodynamisch weniger stabile Diastereomer (R_{Rh},S_C) - $Cp^*Rh(pepy)Cl$ auskristallisiert, bilden die Verbindungen **43** und **44** unter den gleichen Bedingungen Kristalle der stabileren Diastereomere (R_{Rh},S_C) - $Cp^*Rh(pepy)Br$ **43** und (R_{Rh},S_C) - $Cp^*Rh(pepy)I$ **44**. Formal besitzen (R_{Rh},S_C) -**42**, (R_{Rh},S_C) -**43** und (R_{Rh},S_C) -**44** zwar die gleiche Konfiguration, was jedoch auf einen Prioritätswechsel zwischen den Liganden beim Übergang von Chlorid auf Bromid oder Iodid zurückzuführen ist. Für **42** gelten die Ligandenprioritäten $Cp^* > Cl > N(Imin) > N(Pyrrolat)$. Für **43** und **44** kehrt sich die Reihenfolge um und es gilt $Br, I > Cp^* > N(Imin) > N(Pyrrolat)$. Dem Cp^* -Liganden ist durch seine fünf gebundenen Kohlenstoffatome die formale Ordnungszahl 30 ($= 5 \cdot 6$) zuzuordnen.^{1, 2, 5} Er besitzt somit höhere Priorität als der Chlorsubstituent (17), aber niedrigere als die Halogenide Bromid (35) und Iodid (53). Ein Vergleich der Kristallstrukturen von (R_{Rh},S_C) -**42** und (R_{Rh},S_C) -**43** zeigt die spiegelbildliche Metallkonfiguration der Verbindungen im kristallinen Zustand trotz gleicher Benennung der absoluten Konfiguration des Zentralmetalls (Abbildung 31).

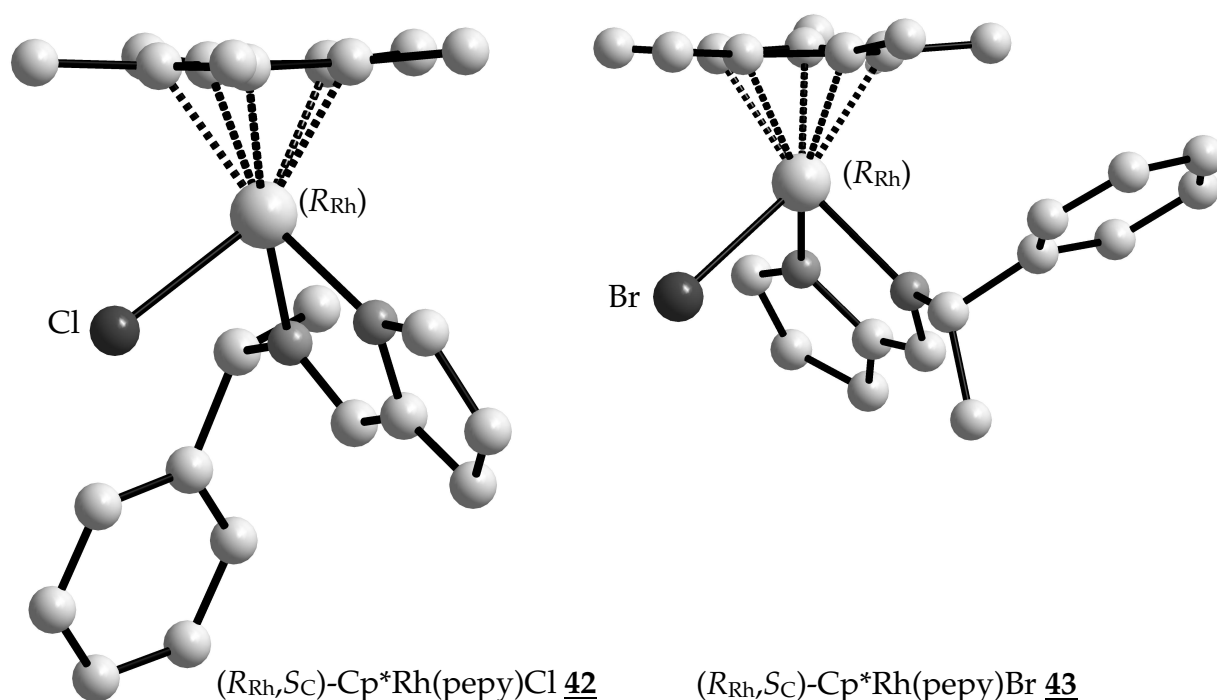


Abbildung 31: Vergleich der Kristallstrukturen von (R_{Rh},S_C) - $Cp^*Rh(pepy)Cl$ **42** und (R_{Rh},S_C) - $Cp^*Rh(pepy)Br$ **43**.

Alle Bindungslängen und -winkel liegen in den üblichen Bereichen. Die Wasserstoffatome werden in der Abbildung der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

C) Epimerisierung

In den Verbindungen **42**, **43** und **44** ist die Konfiguration am Rhodium im festen Zustand stabil. Werden diese Verbindungen in Lösung gebracht, erfolgt eine Epimerisierung. Bei $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Cl}$ **42** kristallisierte das im gelösten Zustand weniger stabile Diastereomer ($R_{\text{Rh}},S_{\text{C}}$). Die Änderung der ^1H -NMR-Signale ist dementsprechend groß, denn im Verlauf der Epimerisierung wächst der Peak von ($S_{\text{Rh}},S_{\text{C}}$)- $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Cl}$ von 0 % auf 87 %. Im Fall der beiden anderen Halogenide werden die Kristalle von dem in Lösung stabileren Diastereomer gebildet. Kinetische Experimente werden daher durch die geringe Änderung von 0 % auf etwa 13 % ($S_{\text{Rh}},S_{\text{C}}$)- $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Br,I}$ erschwert. Abbildung 32 zeigt einen Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren der kinetischen Messung der Epimerisierung von ($R_{\text{Rh}},S_{\text{C}}$)- $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{I}$ **44** bei 233 K in CD_2Cl_2 . Aufgrund des günstigen Signal/Rausch-Verhältnisses werden zur Auswertung die Signale der Cp^* -Protonen der beiden Diastereomere bei 1.68 ($R_{\text{Rh}},S_{\text{C}}$) und 1.78 ($S_{\text{Rh}},S_{\text{C}}$) ppm verwendet.

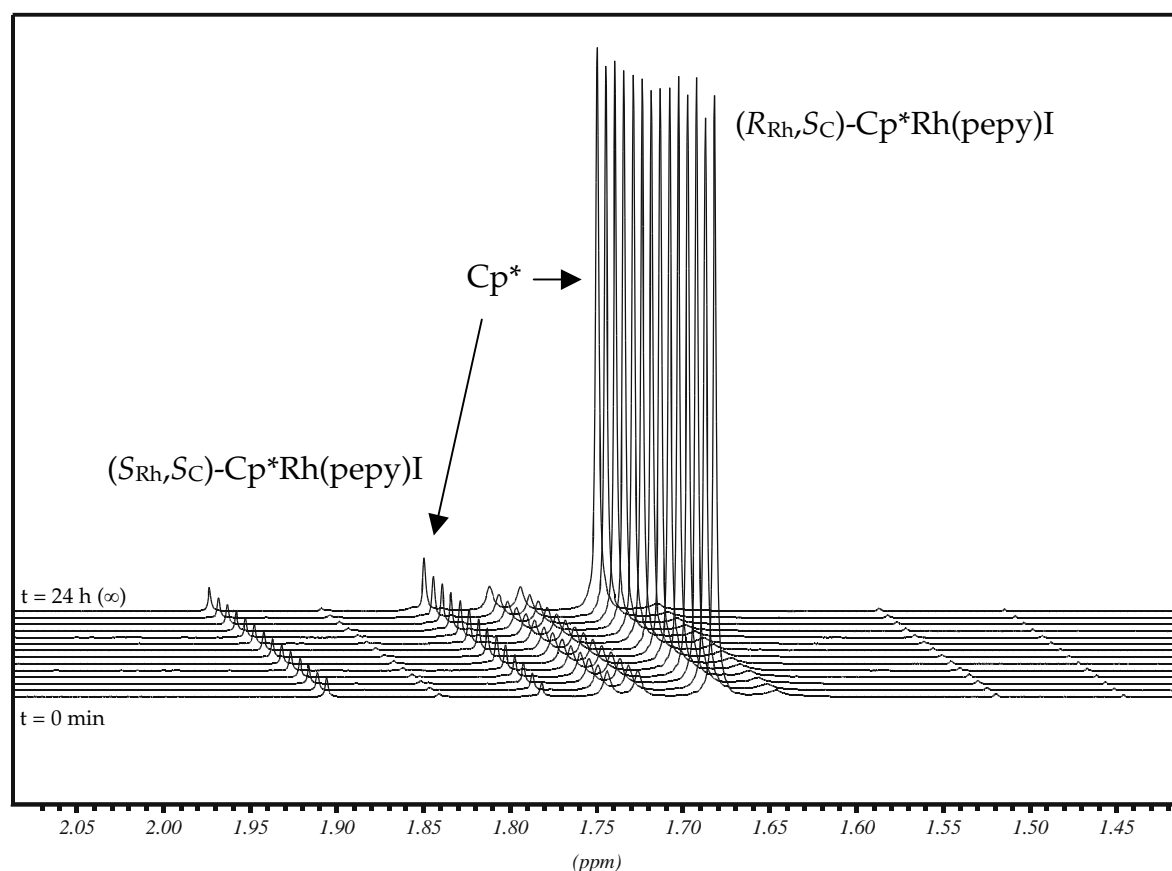


Abbildung 32: ^1H -NMR-Spektren der Epimerisierung von ($R_{\text{Rh}},S_{\text{C}}$)- $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{I}$ **44** (233 K, 400 MHz, CD_2Cl_2).

Zur Probenvorbereitung werden Kristalle von (R_{Rh},S_C) -Cp*Rh(pepy)I **44** in einem Schlenkrohr unter N_2 zu Pulver zerrieben und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in kaltem CD_2Cl_2 gelöst. Bei 233 K werden 13 Spektren im Abstand von fünf bis acht Minuten gemessen, sodass insgesamt etwa $1\frac{1}{2}$ Halbwertszeiten zeitlich abgedeckt werden können. Während dieser Zeit verbleibt die Probe im NMR-Gerät. Die letzte Messung bei $t = 24\text{ h}$ dient der Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses zum Zeitpunkt $t = \infty$, das nach mindestens zehn Halbwertszeiten gemessen wird. Dazu muss die Probe 24 Stunden bei 233 K in einem Kryostaten thermostatisiert werden. Die Berechnung der Aktivierungsparameter ist im Theoretischen Teil beschrieben. Wie in Abbildung 33 zu sehen ist, gibt eine Auswertung der Daten nach erster Ordnung eine Gerade für $\ln(z)$ mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.9987.

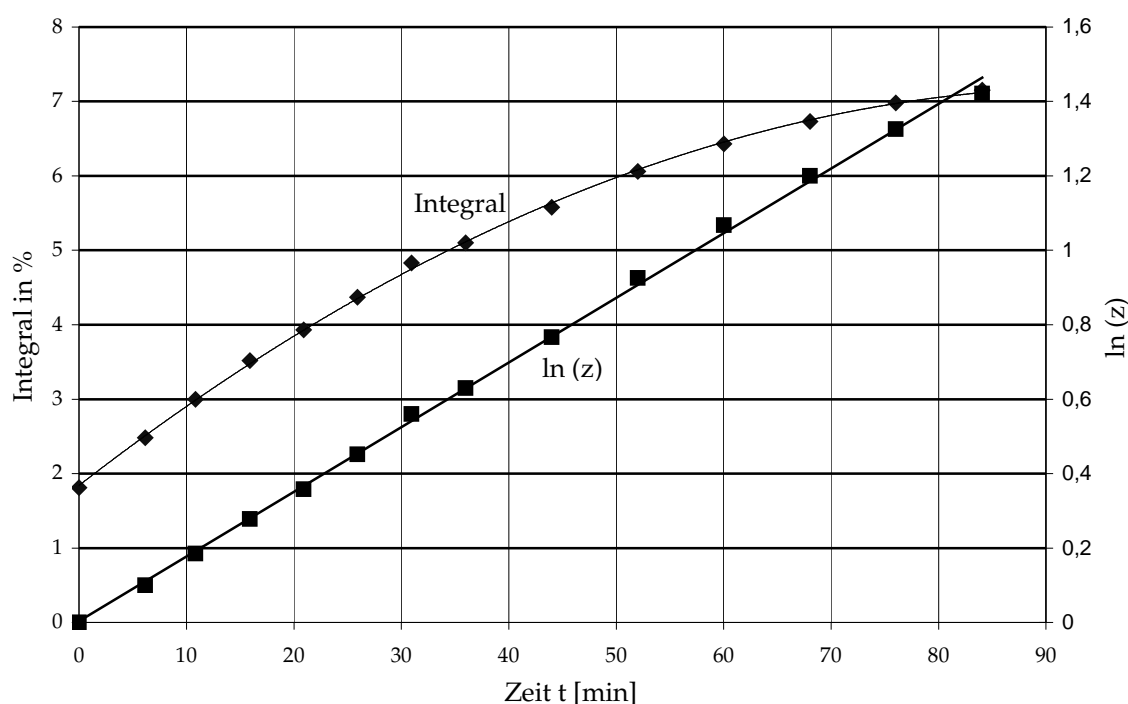


Abbildung 33: Kinetik der Epimerisierung von (R_{Rh},S_C) -Cp*Rh(pepy)I **44** bei 233 K in CD_2Cl_2 .

Kristalle von **44** bestehen vollständig aus dem Diastereomer mit der Konfiguration (R_{Rh},S_C) . Trotzdem beginnt die Messung nicht bei 0% (S_{Rh},S_C), da die Epimerisierung schon bei niedrigen Temperaturen stattfindet und durch den Lösungsvorgang und durch die Einstellung des NMR-Geräts bereits einige Minuten vergehen.

Ein Vergleich der kinetischen Daten verschiedener Verbindungen mit dem pepy-Liganden bei annähernd gleichen Bedingungen ist in Tabelle 14 aufgeführt. Es lässt sich die Tendenz erkennen, dass eine Substitution von Chlorid gegen Iodid zu einer Verlangsamung der Konfigurationsumkehr am Zentralmetall führt. Der mit $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Cl}$ isoelektronische Rutheniumkomplex $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepy})\text{Cl}$ besitzt eine weit höhere Stabilität bezüglich der Epimerisierung, was in der um 60 °C höheren Epimerisierungstemperatur zum Ausdruck kommt.

Verbindung	T [°C]	LM	$k \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$	$\tau [\text{min}]$	$\Delta G^* [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{I}$	−40	CD_2Cl_2	29	40.8	72.2
$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Cl}$	−36	CD_2Cl_2	434	2.66	68.6
$\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{pepy})\text{Cl}$	−35	CD_2Cl_2	151	7.63	60.6
$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepy})\text{Cl}^{51}$	27	CDCl_3	126	9.2	90.1

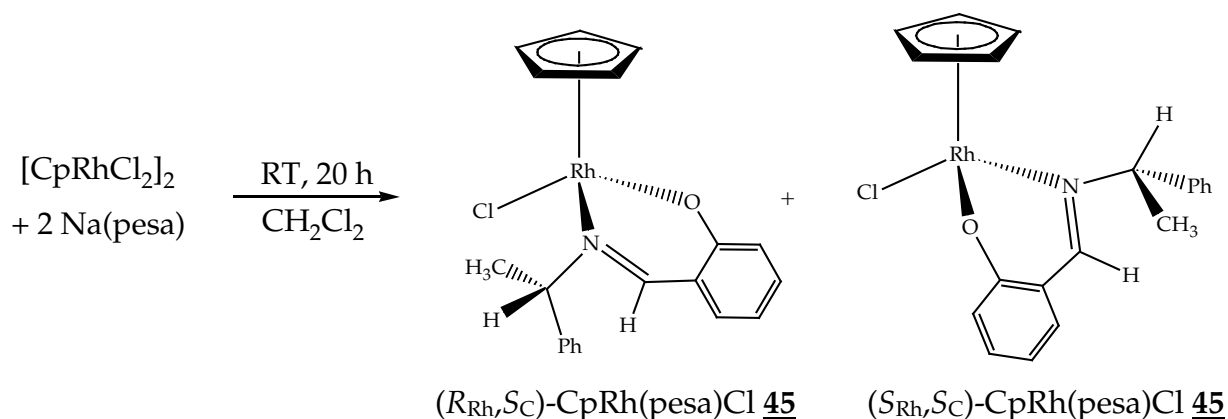
Tabelle 14: Vergleich kinetischer Ergebnisse verschiedener pepy-Komplexe.

Für die Verbindung $(R_{\text{Rh}}, S_{\text{C}})\text{-Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Br}$ **43** konnten aufgrund der kleinen Änderungen der Integrale und der im Vergleich zu $(R_{\text{Rh}}, S_{\text{C}})\text{-Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{I}$ **44** geringeren Konfigurationsstabilität keine kinetischen Daten gewonnen werden. Tendenziell dürfte die Reaktionsgeschwindigkeit aber zwischen dem Chlorid- und dem Iodid-Komplex liegen.

2.1.3 CpRh(pesa)Cl 45

A) Synthese

Ein weiterer Komplex mit instabiler Metallkonfiguration ist CpRh(pesa)Cl 45. Diese Verbindung wird durch Deprotonierung von Hpesa 15 mit KO^tBu und anschließende Umsetzung mit der dimeren Vorstufe [CpRhCl₂]₂ in CH₂Cl₂ bei 0 °C (Schema 23) dargestellt. Bei der Reaktion entstehen zwei Diastereomere, die sich in der Konfiguration am Zentralmetall unterscheiden und in Lösung in einem schnellen Epimerisierungsgleichgewicht miteinander stehen. Das Produkt ist luftempfindlich und muss sorgsam gehandhabt werden. Bei verunreinigten Lösungsmitteln oder bei einem Überschuss von KO^tBu färbt sich die Lösung grün bis schwarz, was auf eine Zersetzung hinweist.



Schema 23: Synthese von CpRh(pesa)Cl 45.

In vorangegangenen Versuchen wurden bereits die Verbindungen Cp^{*}Rh(pesa)Cl und Cp^{*}Ir(pesa)Cl synthetisiert.¹² Die ¹H-NMR-Spektren dieser Substanzen sind bei Raumtemperatur breit und unscharf, was auf ein Koaleszenzphänomen hinweist. Das bedeutet, dass die Epimerisierung rasch verläuft und schon bei sehr niedrigen Temperaturen eine Gleichgewichtseinstellung erfolgt.

B) Kristallstruktur

Eine Lösung von CpRh(pesa)Cl **45** in Toluol wird mit PE 40/60 überschichtet. Durch langsames Eindiffundieren bilden sich Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Im Gegensatz zu den verwandten Cp^* -Komplexen zeigt **45** anomales Verhalten, d.h. die zwei Diastereomere ($R_{\text{Rh}}, S_{\text{C}}$) und ($S_{\text{Rh}}, S_{\text{C}}$) werden eins zu eins in das Kristallgitter eingebaut (Abbildung 34). In der Abbildung der Kristallstruktur wird aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Alle Bindungslängen und -winkel liegen in den üblichen Bereichen. Die wichtigsten sind in den Tabellen 15 bis 17 zusammengefasst. Die beiden pseudo-tetraedrischen Komplexe sind fast spiegelbildlich im Kristallgitter angeordnet. Von den sechs Positionen, die in oktaedrischen Verbindungen vorhanden sind, besetzt der Cp-Ligand drei. Die restlichen drei werden von Sauerstoff, Stickstoff und Chlor eingenommen.

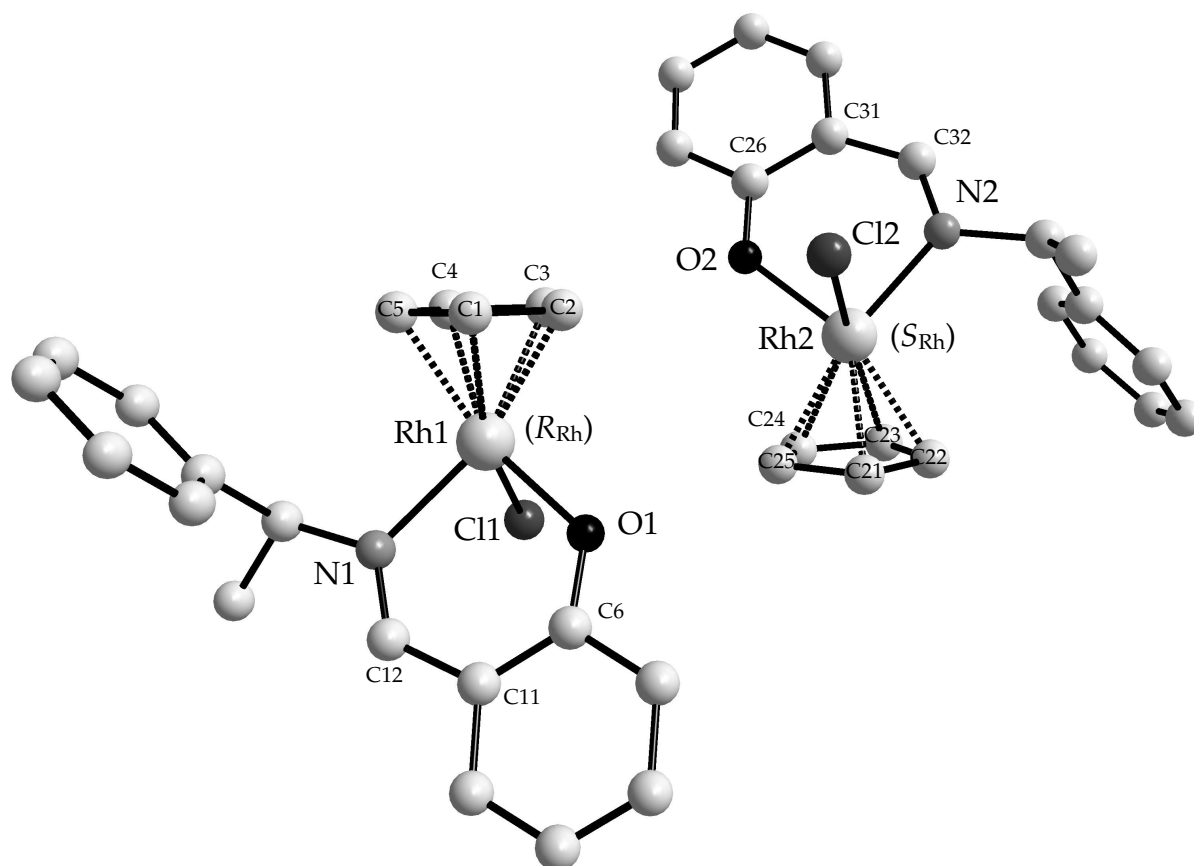


Abbildung 34: Kristallstruktur von CpRh(pesa)Cl **45**.

	Abstand [Å]		Abstand [Å]
Rh1-C1	2.165(10)	Rh2-C21	2.130(8)
Rh1-C2	2.147(10)	Rh2-C22	2.131(3)
Rh1-C3	2.155(5)	Rh2-C23	2.115(5)
Rh1-C4	2.136(7)	Rh2-C24	2.144(14)
Rh1-C5	2.144(1)	Rh2-C25	2.126(3)
Rh1-N1	2.083(2)	Rh2-N2	2.103(2)
Rh1-O1	2.046(0)	Rh2-O2	2.046(0)
Rh1-Cl	2.409(10)	Rh2-Cl2	2.406(9)

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen von CpRh(pesa)Cl 45.

	Winkel [°]		Winkel [°]
N1-Rh1-O1	89.89(0)	N2-Rh2-O2	89.62(0)
O1-Rh1-Cl1	88.01(1)	O2-Rh2-Cl2	87.00(1)
Cl1-Rh1-N1	84.2(2)	Cl2-Rh2-N2	87.96(0)

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungswinkel von CpRh(pesa)Cl 45.

	Winkel [°]		Winkel [°]
Rh1-N1-C12-C11	5.17(2)	Rh2-N2-C32-C31	0.30(2)
N1-C12-C11-C6	-0.87(2)	N2-C32-C31-C26	3.06(2)
C12-C11-C6-O1	-3.55(2)	C32-C31-C26-O2	-0.85(2)
C11-C6-O1-Rh1	2.65(2)	C31-C26-O2-Rh2	-4.44(2)
C6-O1-Rh1-N1	0.86(1)	C26-O2-Rh2-N2	5.68(1)
O1-Rh1-N1-C12	-4.44(1)	O2-Rh2-N2-C32	-3.48(1)

Tabelle 17: Ausgewählte Diederwinkel von CpRh(pesa)Cl 45.

C) Epimerisierung

CpRh(pesa)Cl **45** zeigt bei Raumtemperatur breite ^1H -NMR-Spektren, was auf ein Koaleszenzphänomen hindeutet. Es tritt dann auf, wenn in einem Molekül ein dynamischer Prozess, wie z.B. Rotation um eine Bindung, Umwandlung von der Sessel- in die Wannenform bei Cyclohexanderivaten oder eben Umkehrung der Konfiguration diastereomerer Übergangsmetallkomplexe, abläuft und die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich der Zeitskala der NMR-Messung liegt. Wie im Theoretischen Teil ausgeführt, erfolgt die Auswertung unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung. Abbildung 35 zeigt die ^1H -NMR-Peaks eines Protons aus dem Salicylring. Bei dieser Signalgruppe sind die Veränderungen der Spektren mit der Temperatur besonders gut zu beobachten. Bei tiefer Temperatur (213 K und 243 K) sind die Signale der beiden Diastereomere deutlich aufgetrennt und scharf. Bei 273 K beginnt die Verschmelzung der Peaks, die bei 283 K (genaue Temperaturbestimmung +11.3 °C) Koaleszenz zeigt.

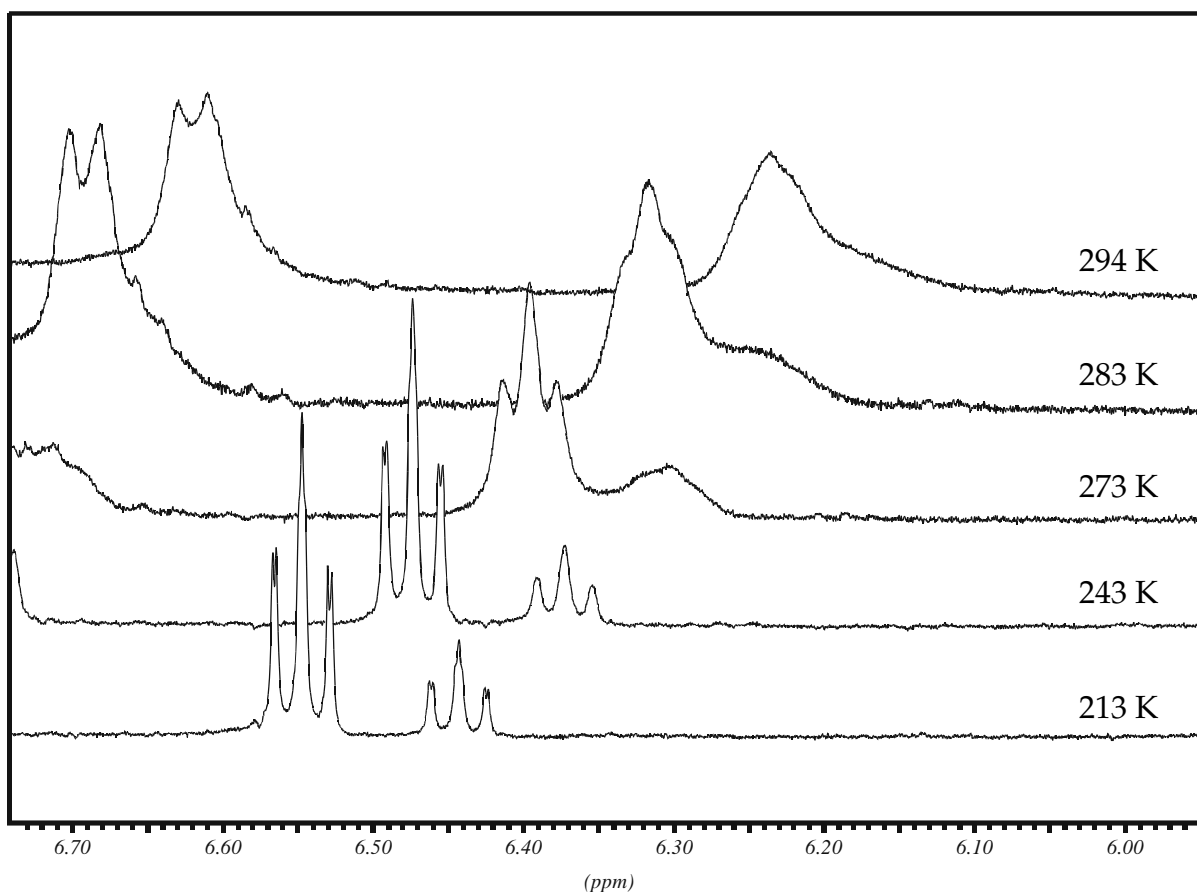


Abbildung 35: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von Rh(pesa)Cl **45** in CD_2Cl_2 , 400MHz.

Bereits bei Raumtemperatur (294 K) ist das Signal des zweiten Diastereomers nicht mehr auszumachen. Eine weitere Temperaturerhöhung würde dazu führen, dass nur noch ein scharfes Singulett für die ganze Gruppierung zu sehen wäre. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der Auswertung der Koaleszenzmessungen von CpRh(pesa)Cl **45**, Cp*Rh(pesa)Cl und Cp*Ir(pesa)Cl zusammengefasst. Aus den gewonnenen Daten kann man eine verminderte Konfigurationsstabilität der Cp-Verbindung im Vergleich zum Cp*-Komplex ableiten.

	CpRh(pesa)Cl 45	Cp*Rh(pesa)Cl	Cp*Ir(pesa)Cl
Koaleszenztemp. T_c	11.3 (± 3 °C)	21 (± 3 °C)	-1.8 (± 3 °C)
Abstand $\Delta\nu$ bei T_c	39.30 Hz	52.60 Hz	39.04 Hz
Halbwertsbreite b_E	2.54 Hz	3.1 Hz	1.16 Hz
Gleichgew.konst. K	0.30	0.24	0.18
Parameter $b_E / \Delta\nu$	0.06	0.06	0.03
Parameter $k_A / \Delta\nu$	0.57	0.47	0.35
Geschw.konstante k_A	22.4 s ⁻¹	24.7 s ⁻¹	13.7 s ⁻¹
Halbwertszeit $\tau(A)$	31 ms	28 ms	50 ms
Geschw.konstante k_B	75.0 s ⁻¹	127.5 s ⁻¹	90.6 s ⁻¹
Halbwertszeit $\tau(B)$	9.2 ms	6.7 ms	8.0 ms
¹ H-NMR-Parameter	400 MHz, CD ₂ Cl ₂	400 MHz, CD ₂ Cl ₂	400 MHz, CDCl ₃

Tabelle 18: Vergleich der Koaleszenzmessungen von CpRh(pesa)Cl **45**, Cp*Rh(pesa)Cl und Cp*Ir(pesa)Cl.

Bei einem Temperaturunterschied von 10 °C sind die Halbwertszeiten mit 31 ms und 28 ms näherungsweise gleich, was bedeutet, dass CpRh(pesa)Cl bei der Koaleszenztemperatur von Cp*Rh(pesa)Cl, die bei 21 °C liegt, etwa um den Faktor zwei bis drei schneller epimerisieren würde.

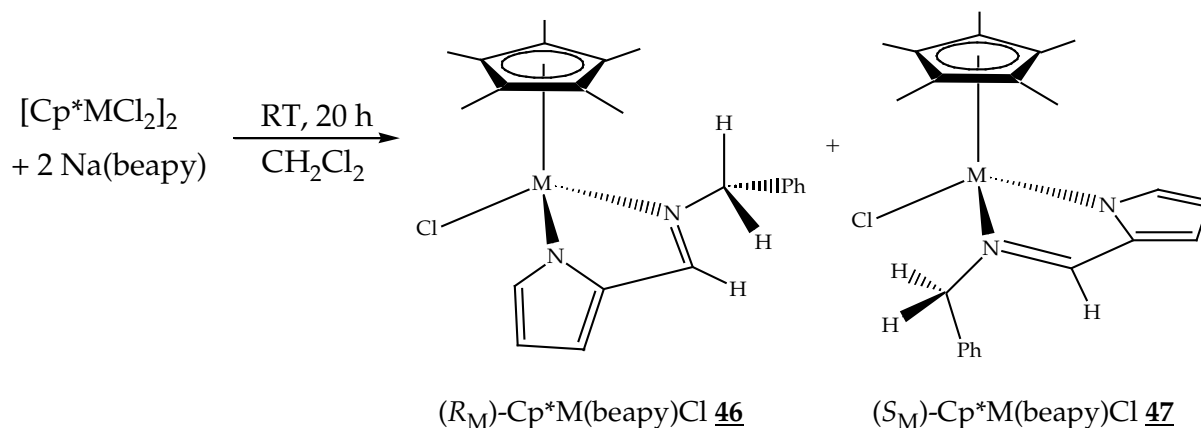
D) Zusammenfassung

Bei Komplexen mit den zweizähnigen optisch aktiven Liganden Hpepy **16** und Hpesa **15** ist die Konfiguration am Zentralmetall in Lösung nicht stabil. Durch verschiedene Epimerisierungsexperimente konnten die Geschwindigkeiten der Umwandlung der Metallkonfiguration gemessen werden. Diese ist bei den pesa-Verbindungen deutlich höher als bei Komplexen mit dem pepy-Liganden. Beim Übergang von Chlorid- zu Iodidverbindungen ist eine Verlangsamung der Epimerisierung zu beobachten.

2.1.4 Cp*Rh(beapy)Cl **46**, Cp*Ir(beapy)Cl **47**

A) Synthese

Zum Vergleich der Konfigurationsstabilitäten wurden zwei weitere Komplexe mit voraussichtlich labiler Metallkonfiguration Cp*Rh(beapy)Cl **46** und Cp*Ir(beapy)Cl **47** synthetisiert. Der Ligand Hbeapy **17**, der durch Kondensation von Benzylamin mit Pyrrol-2-carbaldehyd hergestellt wird, trägt selber keine chirale Information, induziert aber bei einer Komplexierung ein asymmetrisches Metallzentrum (Schema 24). Durch Deprotonierung von **17** mit KO^tBu, Zugabe der Vorstufen [Cp*MCl₂]₂ bzw. [Cp*IrCl₂]₂ und Rühren über Nacht in CH₂Cl₂ werden die ungeladenen Verbindungen Cp*Rh(beapy)Cl **46** und Cp*Ir(beapy)Cl **47** dargestellt.



Schema 24: Synthese von Cp*M(beapy)Cl, M = Rh (**46**), M = Ir (**47**).

Durch die Komplexierung werden die beiden Protonen der Benzylgruppe des Liganden diastereotop. Es ist wahrscheinlich, dass die Verbindungen analog zu Cp*Rh(pepy)Cl,Br,I **42-44** und CpRh(pesa)Cl **45** schnell epimerisieren. Liegt die Epimerisierungsgeschwindigkeit im Bereich des NMR-Zeitfensters, sollten die diastereotopen ¹H-NMR-Signale der Benzylgruppe Koaleszenz zeigen. In Abbildung 36 sind die ¹H-NMR-Signale der beiden diastereotopen Protonen der Benzylgruppe in Cp*Ir(beapy)Cl **47** abgebildet. Die geminale Kopplung bedingt den stark ausgeprägten Dacheffekt. Allerdings ist bei den beiden Verbindungen **46** und **47** in den ¹H-NMR-Spektren kein Anzeichen eines Koaleszenzphänomens vorhanden. Aus diesem Grund konnten keine Daten in Bezug auf die Geschwindigkeit der Epimerisierung gewonnen werden.

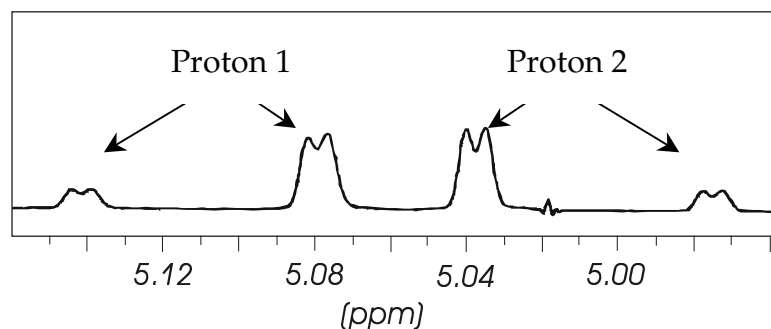


Abbildung 36: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{beapy})\text{Cl}$ **47**, 297K, CDCl_3 .

B) Kristallstrukturen

Analog zu den vorangegangenen Verbindungen konnten auch **46** und **47** aus einer Toluollösung durch Eindiffundieren von PE 40/60 kristallisiert werden. Wie in Abbildung 37 zu sehen ist, liegen die beiden Enantiomere $(S_{\text{Rh}})\text{-Cp}^*\text{Rh}(\text{beapy})\text{Cl}$ und $(R_{\text{Rh}})\text{-Cp}^*\text{Rh}(\text{beapy})\text{Cl}$ im Kristallgitter im Verhältnis eins zu eins vor. Zwischen den beiden Molekülen befindet sich ein Inversionszentrum.

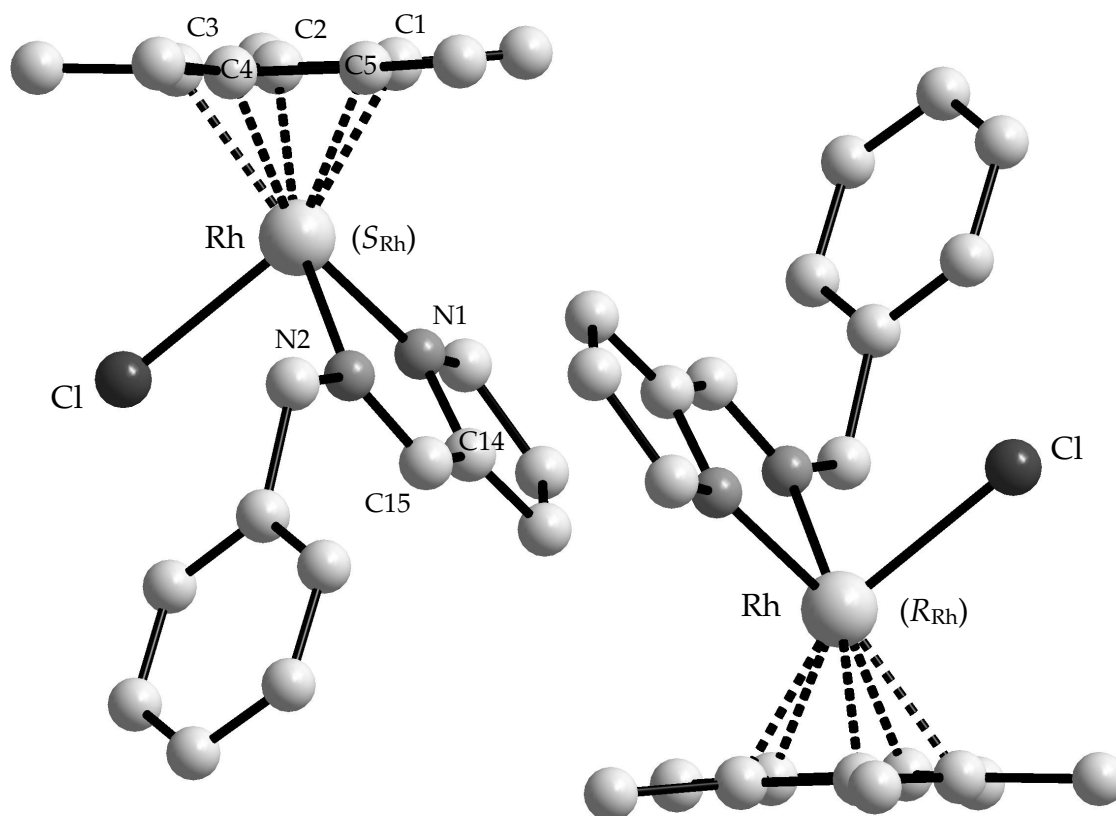


Abbildung 37: Kristallstruktur von $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{beapy})\text{Cl}$ **46**.

Die Iridiumverbindung $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{beapy})\text{Cl}$ **47** kristallisiert analog aus, weshalb auf eine Darstellung verzichtet wird. In der Abbildung wurden die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die Tabellen 19 bis 21 enthalten eine Zusammenfassung der wichtigsten Strukturdaten der beiden Verbindungen.

Abstand [Å]		Abstand [Å]	
$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{beapy})\text{Cl}$ 46		$\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{beapy})\text{Cl}$ 47	
Rh1-C1	2.139(4)	Ir1-C1	2.145(5)
Rh1-C2	2.141(4)	Ir1-C2	2.133(5)
Rh1-C3	2.177(4)	Ir1-C3	2.144(5)
Rh1-C4	2.174(4)	Ir1-C4	2.81(5)
Rh1-C5	2.146(3)	Ir1-C5	2.177(5)
Rh1-N1	2.064(3)	Ir1-N1	2.060(4)
Rh1-N2	2.111(3)	Ir1-N2	2.100(4)
Rh1-Cl1	2.4083(11)	Ir1-Cl1	2.4083(13)

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen von $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{beapy})\text{Cl}$ **46** und $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{beapy})\text{Cl}$ **47**.

Winkel [°]		Winkel [°]	
$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{beapy})\text{Cl}$ 46		$\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{beapy})\text{Cl}$ 47	
N1-Rh1-N2	77.25(13)	N1-Ir1-N2	76.29(14)
N2-Rh1-Cl1	85.23(9)	N2-Ir1-Cl1	83.34(11)
Cl1-Rh1-N1	89.88(9)	Cl1-Ir1-N1	87.77(11)

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungswinkel von $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{beapy})\text{Cl}$ **46** und $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{beapy})\text{Cl}$ **47**.

Winkel [°]		Winkel [°]	
$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{beapy})\text{Cl}$ 46		$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{beapy})\text{Cl}$ 47	
Rh1-N1-C14-C15	1.0(5)	Ir1-N1-C14-C15	1.9(5)
N1-C14-C15-N2	-2.1(6)	N1-C14-C15-N2	-2.0(6)
C14-C15-N2-Rh1	2.1(5)	C14-C15-N2-Ir1	1.1(6)
C15-N2-Rh1-N1	-1.2(3)	C15-N2-Ir1-N1	0.0(3)

Tabelle 21: Ausgewählte Diederwinkel von $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{beapy})\text{Cl}$ **46** und $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{beapy})\text{Cl}$ **47**.

2.2 Metallkomplexe mit Dreibeinliganden

2.2.1 Allgemeines

Durch den Übergang von zweizähligen Liganden zu Dreibeinliganden kann die Konfiguration am Zentralmetall fixiert werden. Die in Abbildung 38 dargestellten Komplexe sind bezüglich ihrer Metallkonfiguration spiegelbildlich. Der Dreibeinligand besitzt mit dem (*)-Kohlenstoff ebenfalls ein asymmetrisches Zentrum. Durch dessen räumliche Anordnung wird die Konfiguration des Zentralmetalls determiniert.

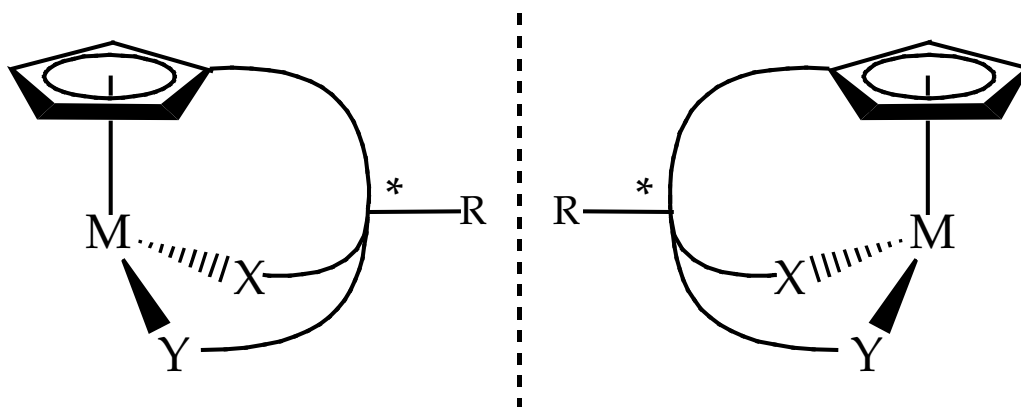
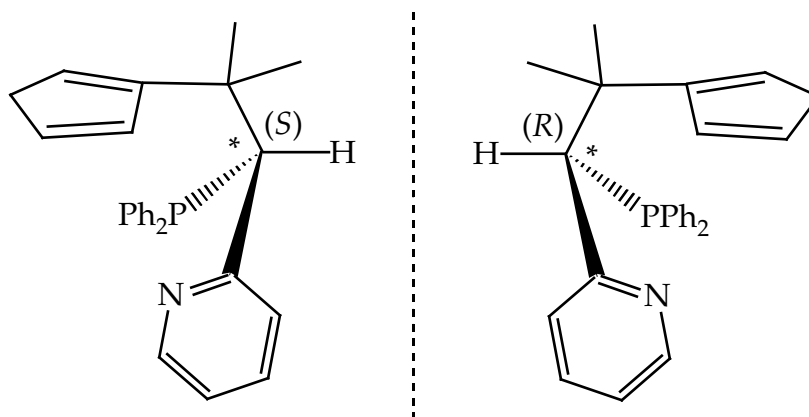
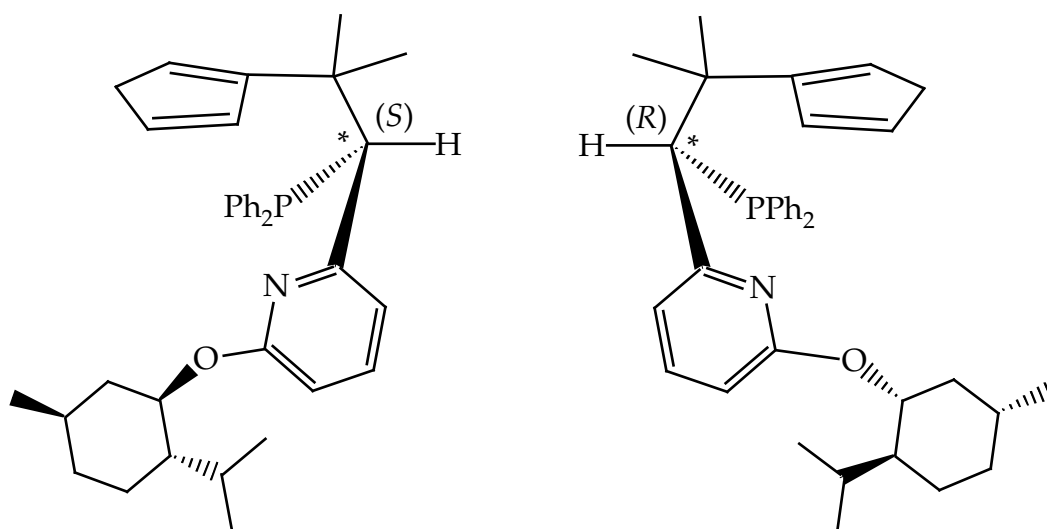


Abbildung 38: Komplexe mit Dreibeinliganden.

Für den Fall $X = \text{PPh}_2$, $Y = \text{Pyridin}$ und $R = \text{H}$ gelangt man zum Liganden HCpNP 25. Wie in Abbildung 39 zu sehen ist, kann die (*S*)-konfigurierte Form nur ein (*R*)-Metallzentrum induzieren (ohne Berücksichtigung der letzten Koordinationsstelle), da sonst das Wasserstoffatom am (*)-C in Richtung des Zentrums stehen würde, was aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Selbst im Katalysezyklus, wenn ein Ligandenarm abgespalten wird, bleiben die Konfigurationen von Zentrum und Ligand erhalten, da bei einer Rekombination die gleichen sterischen Einflüsse wie bei der Bildung des Komplexes herrschen. Für eine eventuelle Racemisierung müsste die C-H-Bindung am (*)-C gespalten werden, was unwahrscheinlich ist. Lediglich starke Basen wie BuLi sind in der Lage, eine Racemisierung des Liganden zu bewirken.

Abbildung 39: Enantiomere von HCpNP 25.

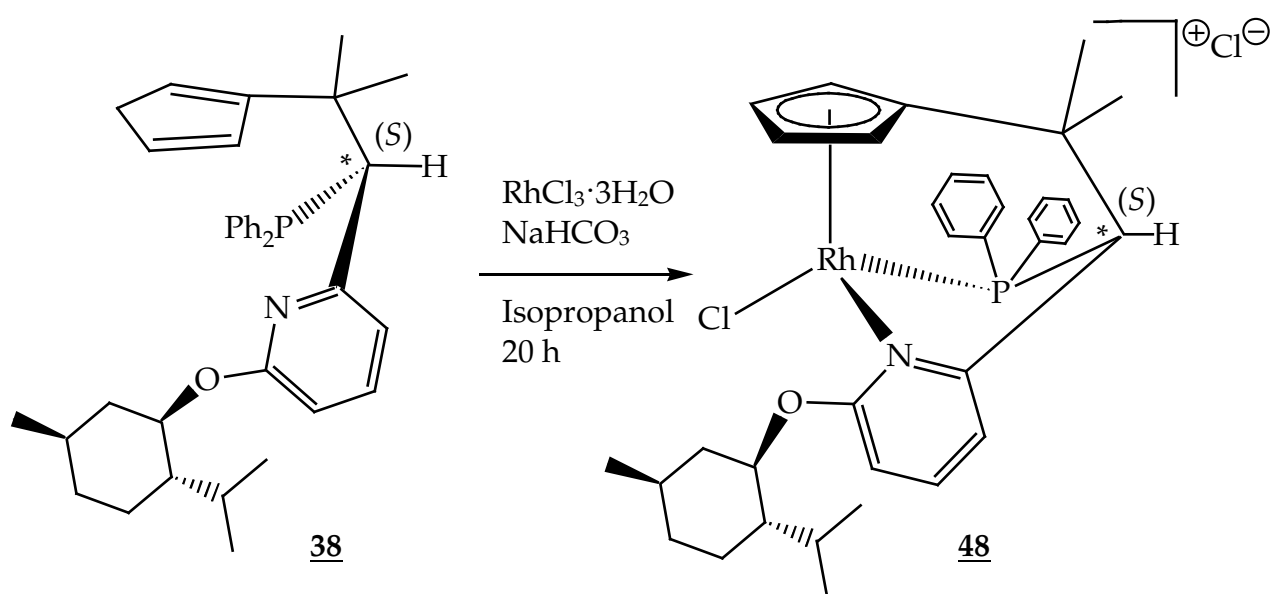
Bindet das Racemat von HCpNP 25 an ein Metall, werden zwei Enantiomere (S_L, R_M) und (R_L, S_M) gebildet. Wird der Pyridinring zusätzlich mit einem optisch aktiven Rest substituiert, entstehen schon bei der Synthese des freien Liganden Diastereomere (Abbildung 40). Die Konfiguration des Zentralmetalls wird bei einer Komplexierung immer noch durch das (*)-Kohlenstoffatom determiniert. Es werden diastereomere Komplexe gebildet, die im ^1H -NMR unterscheidbar sind und deren Trennung präparativ einfacher als bei Enantiomeren ist.

Abbildung 40: Diastereomere von HMentCpNP 38.

2.2.2 MentCpNPRh 48

A) Synthese

Setzt man den Dreibeinliganden HMentCpNP 38 in absolutem Isopropanol mit um, bildet sich der gewünschte Komplex MentCpNPRh 48 (Schema 25). Beide Komponenten werden erst gelöst und dann vereinigt. Zum Abfangen des bei der Komplexbildung des Cyclopentadiens entstehenden HCl gibt man die äquimolare Menge an NaHCO₃ zu. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur vermutlich stufenweise. Nach kurzer Zeit fällt aus der Lösung ein orangeroter Niederschlag aus, der sich bei längerem Rühren wieder löst. Es ist wahrscheinlich, dass der zeitbestimmende Faktor die Anlagerung des Cyclopentadiens ist. Ein Indiz dafür ist die Tatsache, dass die Vorstufen [Cp*RhCl₂]₂ und [CpRhCl₂]₂ erst nach 48stündigem Rühren von RhCl₃·3H₂O und Cyclopentadien in siedendem Methanol befriedigende Ausbeuten ergeben. Bei den zweizähligen N,O- und N,N-Liganden Hpesa und Hpepy läuft die Reaktion mit den Metallvorstufen [Cp*RhCl₂]₂ und [CpRhCl₂]₂ dagegen in wenigen Minuten nahezu quantitativ ab. Durch den Chelateffekt verläuft die Reaktion von HMentCpNP 38 mit Rhodium(III)-chlorid dennoch schneller und unter mildereren Bedingungen als die Reaktion von freiem monomeren Cyclopentadien mit Rhodium(III)-chlorid.



Schema 25: Synthese von MentCpNPRh 48.

Im Gegensatz zum freien Liganden ist MentCpNPRh **48** weder im festen Zustand noch in Lösung empfindlich gegenüber Oxidation. Durch Kristallisation von HMentCpNP **38** kann die ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-Form bezüglich des (*)-Kohlenstoffs isoliert und dessen absolute Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Wie in Schema 25 zu sehen ist, kann das ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-Diastereomer nur die (R_{Rh})-Konfiguration am Zentralmetall einnehmen. Für die Zuordnung gelten folgende Ligandenprioritäten: $\text{Cp} > \text{Cl} > \text{P} > \text{N}$. Bisher konnten keine Kristalle von MentCpNPRh **48** gewonnen werden, doch die vorgeschlagene Struktur sowie die Bindungsverhältnisse werden durch ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR- und Massenspektren bestätigt.

B) NMR-Spektren

Die NMR-Experimente wurden sowohl mit dem Diastereomereengemisch der Komplexe, das aus dem 40:60-Gemisch [$(L_{\text{Ment}}, S_{\alpha})$:($L_{\text{Ment}}, R_{\alpha}$)] des Liganden HMentCpNP **38** erhalten wurde, als auch mit dem Komplex des diastereomerenreinen ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-**38** Liganden, durchgeführt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Gemischs kann man die zwei diastereomeren Rhodiumkomplexe gut unterscheiden (Abbildung 41). Die auftretenden Dubletts sind auf die Kopplung zwischen Rhodium und Phosphor zurückzuführen. Die Kopplungskonstante beträgt in beiden Fällen 145 Hz. Abbildung 42 zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von MentCpNPRh **48**, das mit nahezu reinem ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-Diastereomer des Liganden hergestellt wurde. Bei der Komplexierung wird am Zentralmetall ausschließlich die (R_{Rh})-Konfiguration induziert und es entsteht der Komplex ($R_{\text{Rh}}, L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-MentCpNPRh **48**. Die bereits beschriebene Bestimmung der absoluten Konfiguration des Liganden HMentCpNP **38** in Bezug auf das (*)-Kohlenstoffatom in α -Position zum Pyridinring mittels Röntgenstrukturanalyse erlaubt die Zuordnung der Metallkonfiguration. Auch nach mehrtägigem Erhitzen der Lösung auf 50 °C ändert sich das Diastereomerenverhältnis nicht. Die Konfiguration am Rhodium ändert sich also nicht – es findet im Gegensatz zu Komplexen mit zweizähligen Chelatliganden keine Epimerisierung statt.

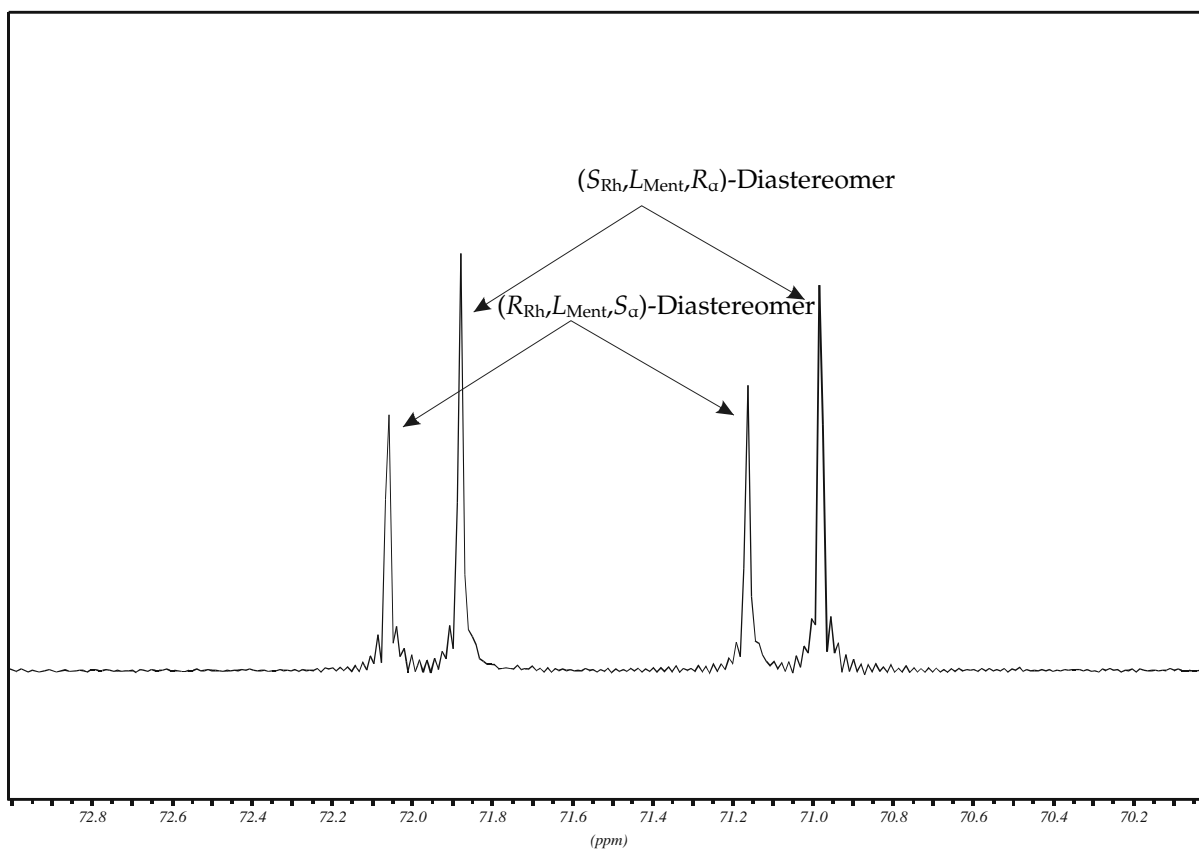


Abbildung 41: ^{31}P -NMR-Spektrum von MentCpNPRh 48 in CDCl_3 , 162 MHz, RT.

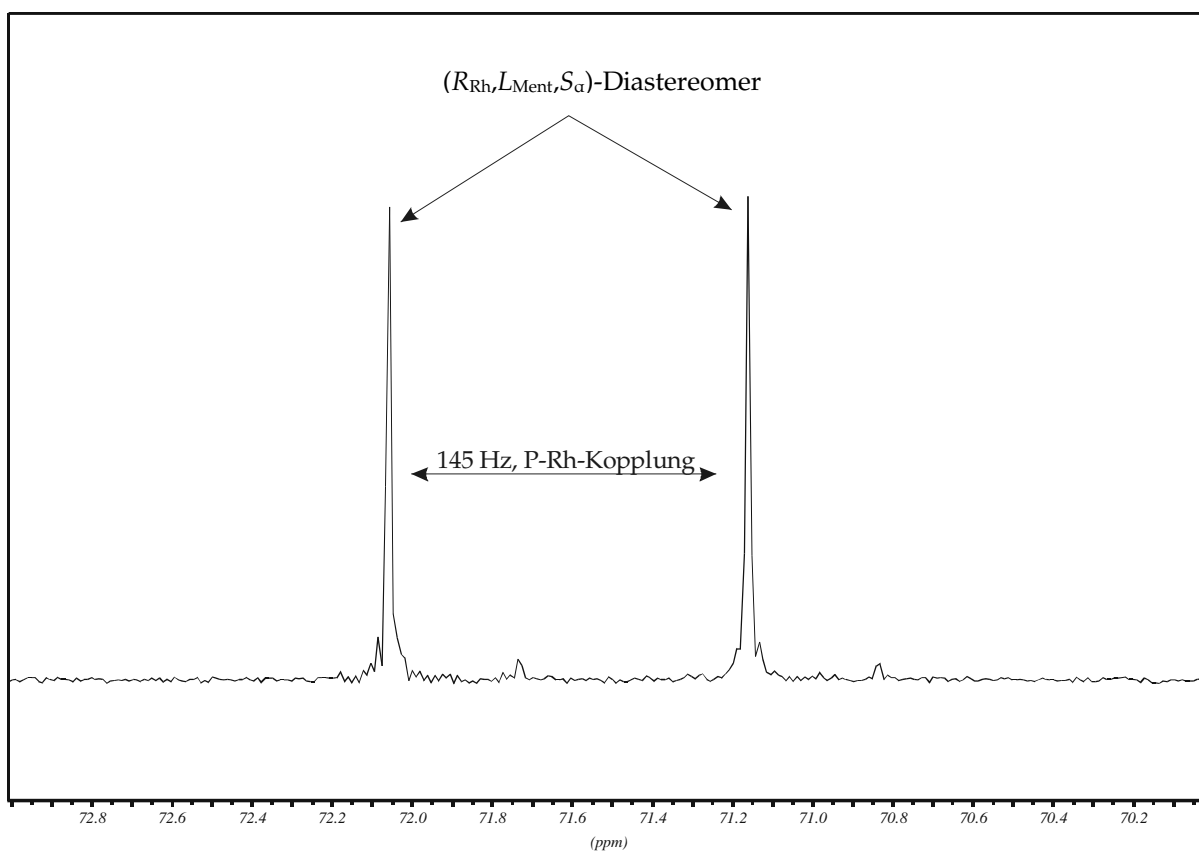


Abbildung 42: ^{31}P -NMR-Spektrum von $(R_{Rh}, L_{Ment}, S_{\alpha})$ -MentCpNPRh 48 in CDCl_3 , 162 MHz, RT.

In den ^1H -NMR-Spektren der Probe, die mit dem 40:60-Gemisch $[(L_{\text{Ment}}, S_\alpha):(L_{\text{Ment}}, R_\alpha)]$ des Liganden dargestellt wurde, ist der Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden Diastereomere $(R_{\text{Rh}}, L_{\text{Ment}}, S_\alpha)$ -**48** und $(S_{\text{Rh}}, L_{\text{Ment}}, R_\alpha)$ -**48** gering. Lediglich bei den Wasserstoffatomen, die sich nah am asymmetrischen Metallzentrum befinden, ist die Aufspaltung deutlich erkennbar. Abbildung 43 ist ein Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von MentCpNPRh **48**, in dem die vier Cp-Protonen und zwei der drei Pyridin-Wasserstoffe zu sehen sind.

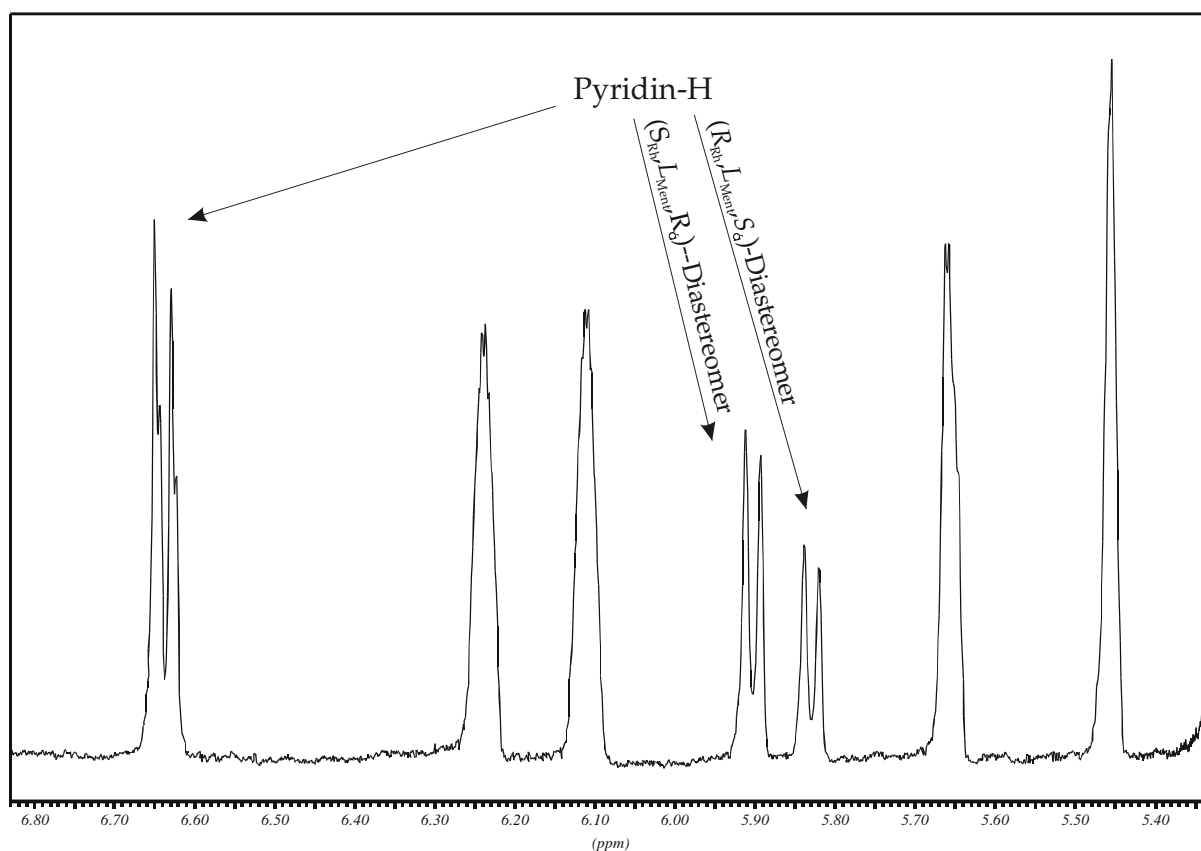


Abbildung 43: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **48** in CDCl_3 , 400 MHz, RT.

Die Signalgruppen wirken breit und unaufgelöst, was auf eine Überlagerung der Peaks der beiden Diastereomere zurückzuführen ist. Nur bei einem der Pyridinprotonen unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der beiden Diastereomere. Durch Integration kann die Überlagerung der Peaks bestätigt werden. Für den reinen Komplex $(R_{\text{Rh}}, L_{\text{Ment}}, S_\alpha)$ -MentCpNPRh sind die Signale deutlich schärfer und durch die fehlende Überlagerung besser aufgelöst (Abbildung 44).

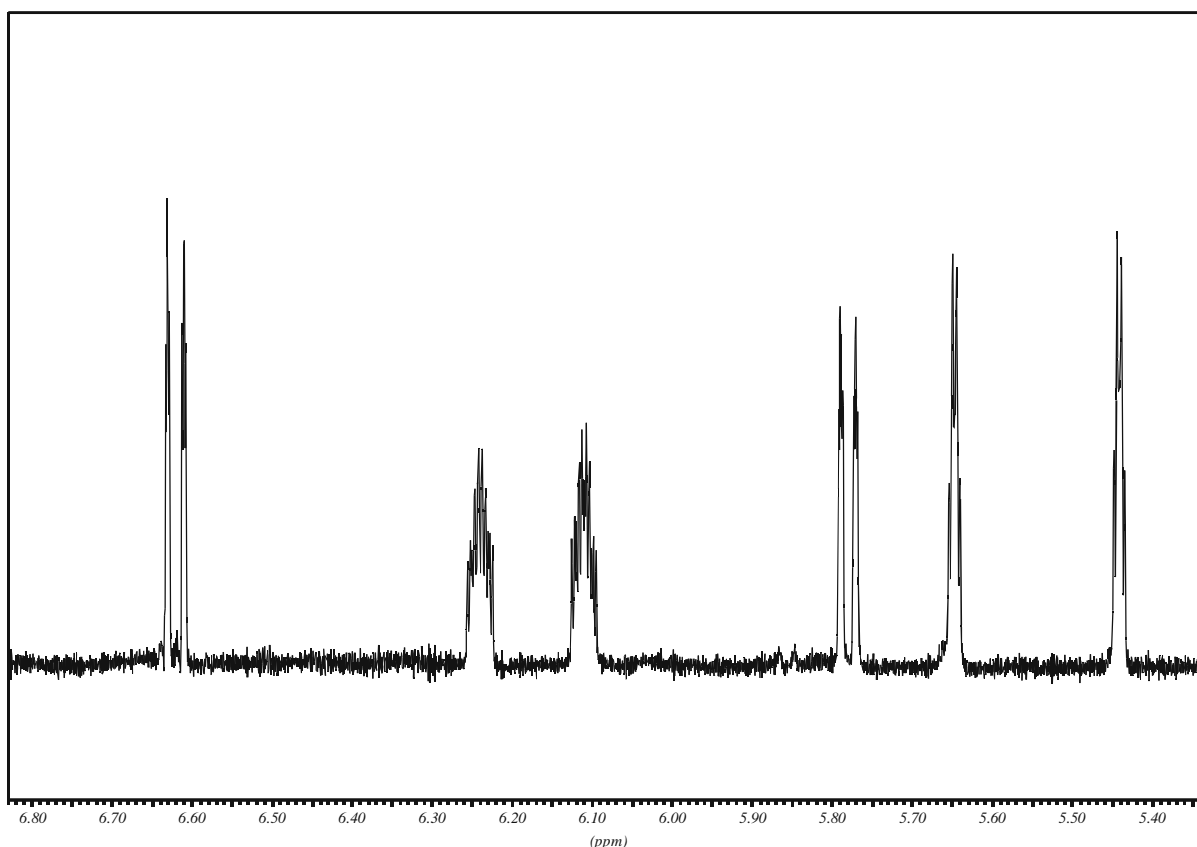


Abbildung 44: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $(R_{\text{Rh}}, L_{\text{Ment}}, S_{\alpha})$ -**48** in CDCl_3 , 400 MHz, RT.

2.2.3 BornCpNPRh **49**

A) Synthese

Die Darstellung von BornCpNPRh **49** kann völlig analog zu MentCpNPRh **48** erfolgen (Abbildung 45). Auch in diesem Fall tritt bei der Synthese, die bei Raumtemperatur abläuft, erst ein oranger Niederschlag auf, der sich mit der Zeit wieder auflöst. Für die Abtrennung der entstehenden anorganischen Salze wird das Lösungsmittel Isopropanol abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert.

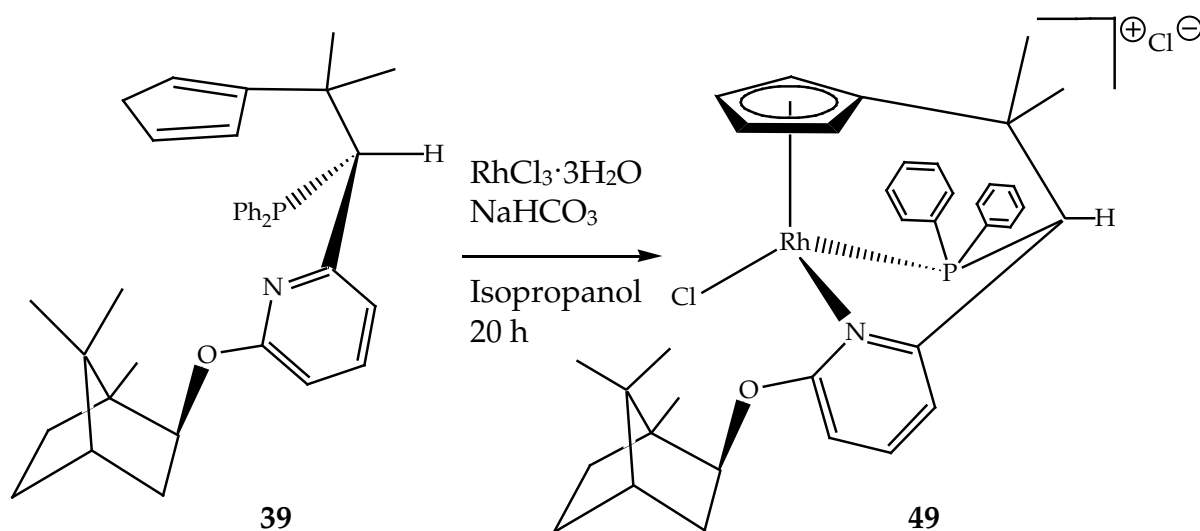


Abbildung 45: Synthese von BornCpNPRh 49.

B) NMR-Spektren

Bei der Synthese des Komplexes entstehen wie bei MentCpNPRh 48 zwei diastereomere Komplexe, die sich in der Konfiguration des (*)-Kohlenstoffs und daher in der vom Liganden induzierten Metallkonfiguration unterscheiden. Im Phosphorspektrum treten die beiden Diastereomere als Dubletts auf, was auf eine Kopplung mit Rhodium zurückzuführen ist. Die Kopplungskonstante beträgt in beiden Fällen 145 Hz (Abbildung 46). Aufgrund der großen Ähnlichkeit des Menthol- und des Borneolsubstituenten bestehen viele Gemeinsamkeiten zwischen den Metallkomplexen MentCpNPRh 48 und BornCpNPRh 49. Sogar deren chemische Verschiebungen sowohl im ^{31}P -NMR- als auch im ^1H -NMR-Spektrum sind annähernd gleich. Da der Ligand HBornCpNP 39 bezüglich seiner Diastereomere nicht getrennt werden konnte, wurden mit dem Rhodiumkomplex 49 verschiedene Chromatographie- und Kristallisationsversuche unternommen, die bisher erfolglos blieben. Bemerkenswert ist die Stabilität des Komplexes gegenüber der Dünnschichtchromatographie im SiO_2 - und Al_2O_3 -System ohne die Verwendung der Schutzgastechnik.

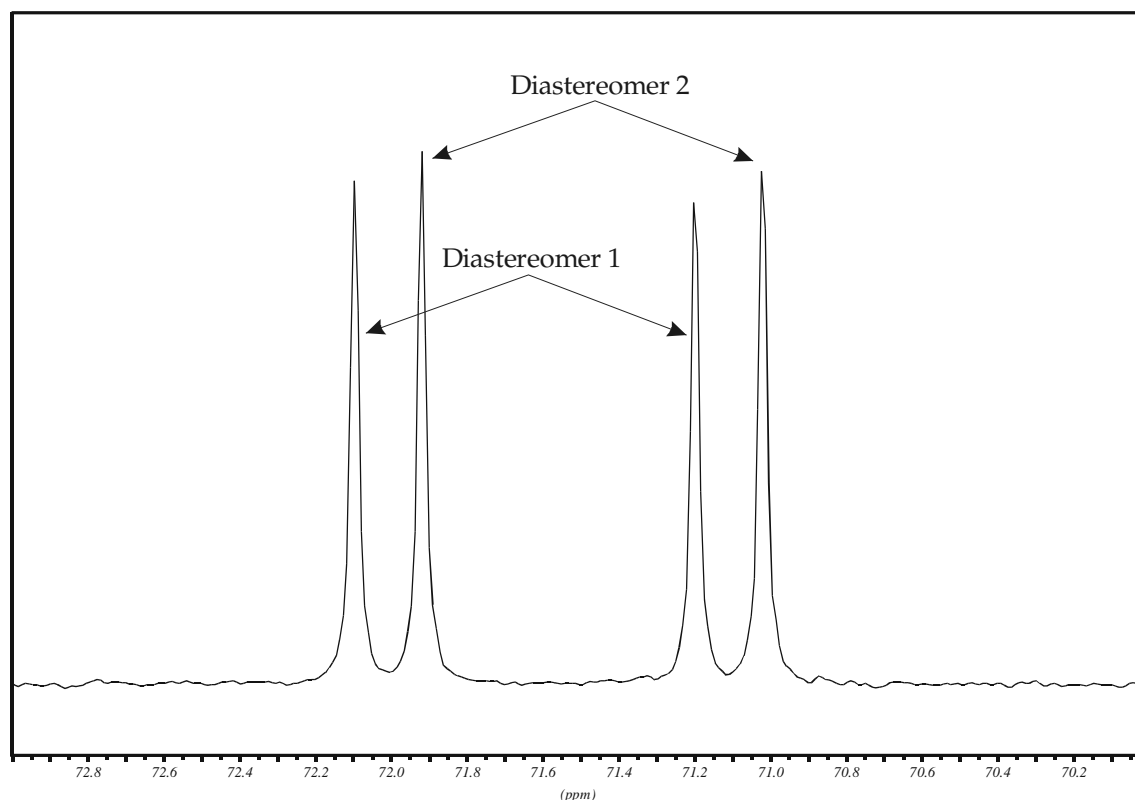


Abbildung 46: ^{31}P -NMR-Spektrum von BornCpNPRh 49 in CDCl_3 , 162 MHz, 300K.

Abbildung 47 beinhaltet einen Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von BornCp NPRh 49. Es sind zwei Signale von pyridingebundenen Wasserstoffatomen zu sehen, wobei nur das bei 5.85 und 6.01 ppm in die zwei Diastereomere aufspaltet. Analog 48 sind bei 6.23, 6.10, 5.66 und 5.43 ppm die Peaks der vier an den Cp-Ring gebundenen Wasserstoffe zu erkennen. Die Signalgruppe bei 5.66 ppm zeigt die beiden Diastereomere, allerdings ohne Grundlinientrennung. Alle anderen Peaks, die aufspalten würden, wie etwa das Proton am (*)-Kohlenstoff, sind durch andere Signalgruppen überlagert und daher ungeeignet für Auswertungen bezüglich der Diastereomerenverhältnisse. Im Bereich zwischen 7 und 8 ppm sowie zwischen 3 und 0 ppm überlagern sich die Peaks mit ihren zugehörigen Kopplungen, weshalb keine Zuordnung zu einem bestimmten Diastereomer erfolgen kann.

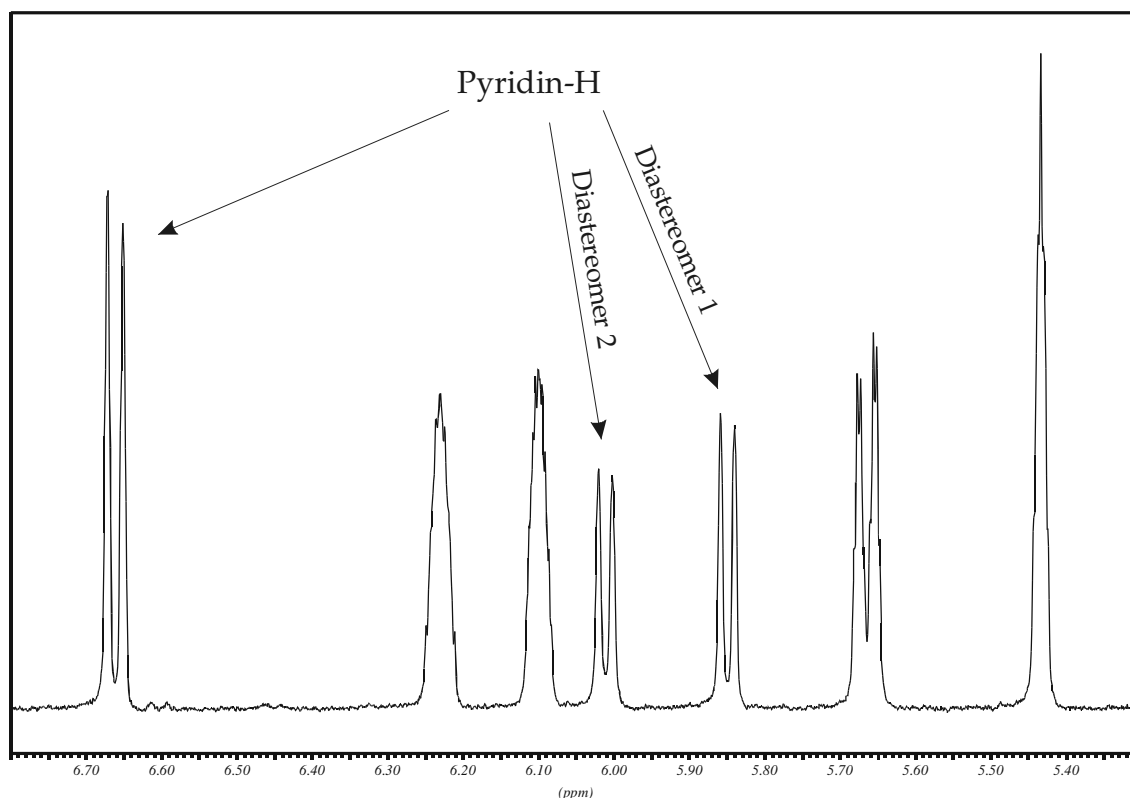


Abbildung 47: ^1H -NMR-Spektrum (Ausschnitt) von BornCpNPRh 49 in CDCl_3 , 400 MHz, 300K.

2.2.4 Zusammenfassung

Aus den beiden Dreibeinliganden HMentCpNP 38 und HBornCpNP 39 konnten durch Reaktion mit Rhodium(III)-chlorid unter HCl-Abspaltung die Komplexe MentCpNPRh 48 und BornCpNPRh 49 erhalten werden. Die Metallkonfiguration wird durch den Liganden determiniert und ändert sich selbst in Lösung nicht. Beide Verbindungen zeichnen sich durch hohe Stabilität gegenüber äußere Bedingungen wie Luftsauerstoff, Temperatur oder Wasser aus. In den ^1H -NMR-Spektren Aussagen über Diastereomerenverteilung zu machen, ist aufgrund der vielen miteinander koppelnden und sich überlagernden Signale der Wasserstoffatome schwierig. Die Phosphorspektren der Verbindungen zeigen jedoch deutlich die zwei Diastereomere mit der Phosphor-Rhodium-Kopplung. Durch Integration der Signale kann das Verhältnis bestimmt werden. Es entspricht dem Diastereomerenverhältnis des eingesetzten Liganden. Der $(L_{\text{Ment}}, S_{\alpha})$ -HMentCpNP Ligand 38 wurde diastereomerenrein in der Komplexsynthese verwendet, was zu einem Rhodiumkomplex führte, der ausschließlich $(R_{\text{Rh}}, L_{\text{Ment}}, S_{\alpha})$ -konfiguriert ist. Das asymmetrische Rhodiumzentrum ist selbst in Lösung und bei höheren Temperaturen konfigurationsstabil.

3 Katalysen

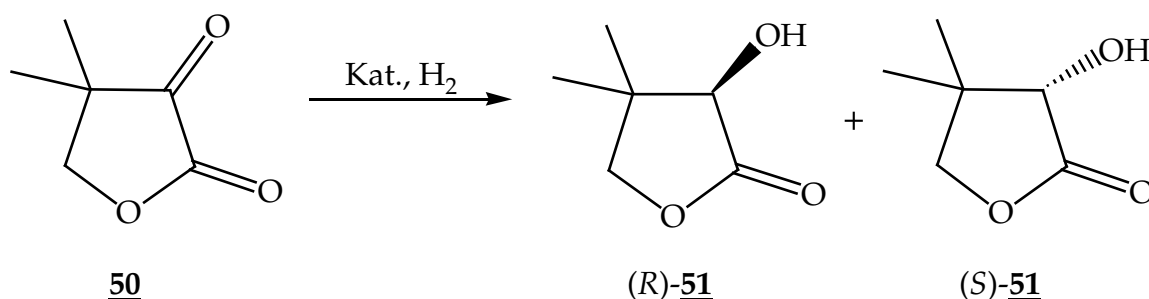
3.1 Allgemeines

Die dargestellten Übergangsmetallkomplexe wurden in der enantioselektiven Katalyse mit verschiedenen Modellsystemen getestet. Mit einigen Liganden erfolgten In-situ-Versuche. Aufgeführt werden nur Ergebnisse, die mit annehmbaren Umsätzen und/oder Enantioselektivitäten ablaufen.

3.2 Hydrierung von Ketopantolacton

3.2.1 Allgemeines⁵²

Ein Testsystem für die enantioselektive Katalyse ist die Hydrierung des prochiralen Substrats Ketopantolacton. Im Laufe der Katalyse wird die Ketogruppe des Ketopantolactons 50 zum optisch aktiven Alkohol Pantolacton 51 hydriert.



Schema 26: Katalytische Hydrierung von Ketopantolacton.

Der Katalysator wird unter Schutzgas eingewogen und in THF gelöst. Das Verhältnis von Katalysator zu Substrat beträgt 1 zu 200. Nachdem Ketopantolacton zugesetzt wurde, überführt man die Lösung in einen Glaseinsatz für einen Autoklaven. Um Luftzutritt zu vermeiden, wird unter Argon gearbeitet. Der Stahlautoklav wird mit Wasserstoff gesättigt. Anschließend wird unter 50 bar Wasserstoffdruck 40 Stunden bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation unterworfen. Die Analytik erfolgt mittels Gaschromatographie an einer chiralen Säule.⁵³

3.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Alle zweizähligen Liganden, die in diesem System getestet wurden liefern das racemische Produktgemisch. Außerdem wurde der diastereomerenreine Dreibeinligand ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-HMentCpNP **38** sowie dessen Rhodiumkomplex ($R_{\text{Rh}}, L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-**48** getestet. Bei Versuchen mit dem freien Liganden wurde als Prokatalysator $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Alle anderen getesteten Verbindungen erbrachten keine Enantioselektivität.

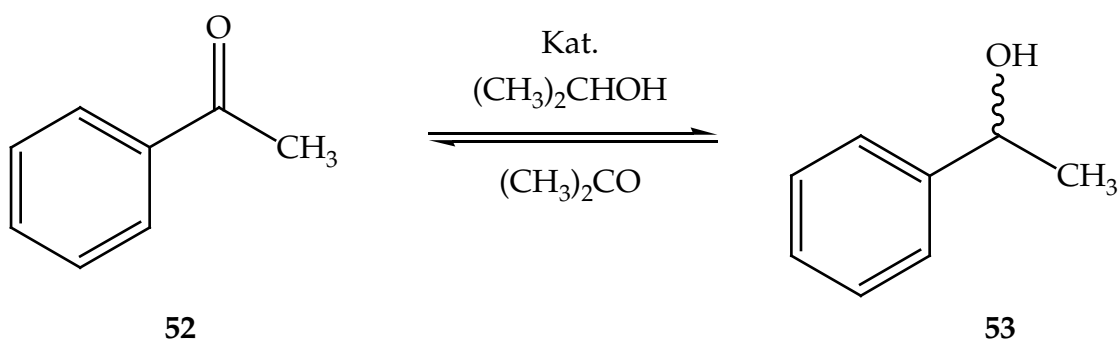
Verbindung	Ausbeute [%]	% ee
($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-HMentCpNP- 38 /[Rh(cod)Cl] ₂	7.3	2.8 (S)
($R_{\text{Rh}}, L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-MentCpNPRh 48	30.5	8.7 (S)

Tabelle 22: Ergebnisse der katalytischen Hydrierung von Ketopantolacton.

3.3 Transferhydrierung

3.3.1 Allgemeines

Wird der elementare Wasserstoff bei der Hydrierung durch Wasserstoffdonoren ersetzt, spricht man von Transferhydrierung. Im Modellsystem wird Acetophenon 52 als Substrat und Isopropanol als H₂-Quelle verwendet.⁵⁴



Schema 27: Katalytische Transferhydrierung.

Durchgeführt wird die Reaktion durch Lösen des Katalysators in Isopropanol und Zugabe von Acetophenon 52. Durch Zugabe der Base KO^tBu wird die Reaktion gestartet. Nach 15stündigem Rühren bei 28 °C wird die Katalyse durch Addition von Essigsäure gestoppt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand kugelrohrdestilliert. Die Analyse erfolgt mittels Gaschromatographie.

3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Katalysesystem geben lediglich einige der Komplexe mit zweizähligen Liganden Enantiomerenüberschüsse (Tabelle 23). Für jede Katalyse sind freie Koordinationsstellen am Zentralmetall Voraussetzung. Die Verbindungen mit den dreibeinigen Chelatliganden sind vermutlich so stabil, dass die katalytische Umsetzung in diesem System stark gehindert ist.

Verbindung	Ausbeute [%]	% ee
Cp*Rh(pepy)Cl	17.3	14.5 (S)
Cp*Rh(pepy)Br	28.2	32.9 (S)
Cp*Rh(pepy)I	18.8	16.1 (S)

Tabelle 23: Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung.

3.4 Weitere Katalysen

Die meisten der dargestellten Verbindungen wurden darüber hinaus noch in den Katalysesystemen der Doppelbindungsisomerisierung⁵⁵ (von 2-ⁿButyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin) und der Diels-Alder-Reaktion⁵⁶ (Cyclopentadien + Methacrolein) getestet, jedoch ohne nennenswerten Erfolg. Ein Grund für die Inaktivität der Komplexe mit den Dreibeinliganden könnte die hohe Stabilität der Komplexe sein. Um den Komplex für die Katalyse zu aktivieren, müsste der Chloridligand durch Zugabe von Silbersalzen abgespalten werden.

IV Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Arbeitsbedingungen

Schutzgas: Alle Komplexsynthesen sowie Reaktionen mit oxidationsempfindlichen oder wassersensitiven Verbindungen wurden unter Luftausschluss durchgeführt. Eine Ausnahme bilden die nicht empfindlichen Ligandvorstufen, die in größeren Mengen hergestellt wurden. Als Schutzgas fand getrockneter und nachgereinigter Stickstoff Verwendung. Der Druckausgleich erfolgte über Quecksilber-Rückschlagventile. Bis auf wenige Ausnahmen wurde mit der Schlenk-Technik gearbeitet. Käufliche Edukte wurden nach Stickstoffsättigung ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Solvenzien: Die benötigten absoluten Lösungsmitteln wurden nach Vortrocknung in Umlaufapparaturen durch mehrtägiges Rückflusskochen über den unten aufgeführten Trockenmitteln von Wasser befreit und stickstoffgesättigt.^{57, 58}

Chloroform, Methylenchlorid

Ethanol, Methanol

Tetrahydrofuran

Diethylether, PE 40/60, Pentan, Toluol

Aceton

P₂O₅ (Sicapent® der Fa. Merck)

Umsetzung mit aktivem Magnesium

LiAlH₄ und Kalium

Na/K-Legierung

CaCl₂

Chromatographie: Für Säulenchromatographien und -filtrationen wurde Kieselgel 60 (63-200 mesh, Aktivitätsstufe I) verwendet, das je nach der zu chromatographierenden Substanz zuvor mit Stickstoff gesättigt wurde. Um das zu erreichen, wird in einem 2-l-Kolben Kieselgel zwei Tage lang abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Für die Mitteldruckchromatographie wurden zwei Lobar®-Fertigsäulen der Fa. Merck (LiChroprep Si 60, 63 - 125 μm , Größe C, 440-37) verwendet, die über einen Teflonschlauch miteinander gekoppelt waren. Als Mitteldruckpumpe fand die Kurzhubkolbenpumpe Duramat der Fa. CfG Verwendung. Bei der Hochdruckflüssigkeitschromatographie wurden eine Phenomenex Prodigy-Säule (250 x 4.00 mm, 5 μ) und eine Phenomenex Prodigy-Vorsäule (30 x 4.00 mm, 5 μ) verwendet.

Destillation: Kugelrohrdestillationen wurden mit dem Gerät GKR-50 der Fa. Büchi durchgeführt. Für die Vakuumangaben gelten folgende Drücke:

Wasserstrahlvakuum:	10-13 Torr
Ölpumpenvakuum (ÖV):	0.5-2 Torr
Hochvakuum (HV):	10^{-3} - 10^{-2} Torr

1.2 Analytik

Schmelzpunkte: Für die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde das Gerät SMP 20 der Fa. Büchi verwendet. Die Messung erfolgte in offenen Kappilarröhrchen. Die angegebenen Werte sind nicht korrigiert.

Kernresonanzspektroskopie: Die Vermessung der Substanzen erfolgte in deuterierten Lösungsmitteln der Fa. Deutero. Chloroform wurde durch wiederholtes Ausfrieren/Evakuierten mit Stickstoff gesättigt. Von anderen Lösungsmitteln fanden Ampullen mit 1 ml Verwendung. Luftempfindliche Substanzen wurden unter Stickstoff vermessen. Als Standard dienten bei ^1H -NMR-Messungen entweder das Solvens oder zugesetztes Tetramethylsilan, bei ^{31}P -NMR-Bestimmungen war der externe Standard 85 %ige H_3PO_4 . Verwendete Kürzel sind dem Abkürzungsverzeichnis zu entnehmen. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach erster

Ordnung mit dem Programm WIN-NMR[®] der Fa. Bruker.⁵⁹ Die Messungen selbst wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

Bruker AC 250	250.1 MHz, ¹ H
Bruker ARX 400	400.1 MHz, ¹ H, ¹ H{ ³¹ P}
	162.0 MHz, ³¹ P{ ¹ H}

Polarimetrie: Drehwertmessungen wurden an einem Polarimeter der Fa. Perkin-Elmer (Polarimeter 241) durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einer Quarzküvette mit 1.00 cm Länge bei Raumtemperatur mit gereinigten Lösungsmitteln (Uvasole[®] der Fa. Merck). Konzentrationsangaben in g pro 100 ml Lösung.

Infrarotspektroskopie: Feststoffe wurden als KBr-Presslinge, Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Platten mit Geräten der Fa. Beckman (Acculab 3) vermessen. Angegeben sind nur eindeutig zuzuordnende und charakteristische Banden in cm⁻¹.

Massenspektroskopie: Die Aufnahme von Massenspektren erfolgte mit den Geräten Finnigan MAT 95 und Finnigan MAT 311A. Angaben über den Ladungszustand der Moleküle und Molekülteile werden nicht gemacht. Die in Klammern stehenden Intensitäten sind relativ zum stärksten Signal in Prozent angegeben. Für jede Signalgruppe wird nur der intensivste Peak angeführt.

Elementaranalysen: Alle Proben für die Elementaranalyse wurden mit dem Gerät Elementar Vario EL III im mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg vermessen.

Röntgenstrukturanalysen: Kristalle von Verbindungen wurden von Dr. M. Zabel in der zentralen Analytik der Universität Regensburg mit den Geräten STOE-IPDS und Enraf-Nonius CAD4 vermessen.

Dünnschichtchromatographie: Es wurde mit Kieselgel 60 F₂₅₄ beschichteten Platten und DC-Aluminiumfolien (0.2 mm Schichtdicke) der Fa. Merck gearbeitet.

2 Synthesen

2.1 Vorstufen

2.1.1 2-Brom-6-methylpyridin (6-Brom-2-picolin) 19

In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter werden 42,6 g (394 mmol) 2-Amino-6-methylpyridin vorgelegt, im Eisbad auf 0 °C gekühlt und unter Rühren in 258 ml (1.50 mol) 47 %iger Bromwasserstoffsäure gelöst. Nachdem sich die Lösung auf 0 °C abgekühlt hat (Innenthermometer), gibt man langsam 56 ml (175 g, 1.10 mol) Brom zu, wobei eine dickflüssige Suspension entsteht. Man muss darauf achten, dass sich die Reaktionsmischung bei diesem und bei dem folgenden Reaktionsschritt nicht zu stark erwärmt, weil sonst di- und tribromierte Verbindungen entstehen.

Anschließend tropft man eine Lösung von 68.0 g NaNO₂ (985 mmol) in 100 ml Wasser so zu, dass die Temperatur 5 °C nicht überschreitet. Nach der Zugabe von ungefähr 2/3 der Lösung ist ein kurzer Temperaturanstieg festzustellen und es entsteht eine sehr dickflüssige Masse, die allmählich wieder dünnflüssiger wird. Danach tropft man noch eine Lösung von 174 g (4.3 mol) Natriumhydroxid in 330 ml Wasser zu. Bei dieser stark exothermen Reaktion sollte die Temperatur 20 °C nicht überschreiten. Es wird mit viermal 100 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte werden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es wird fraktioniert im Ölpumpenvakuum destilliert, wobei das Produkt bei 82-85 °C siedet. 2,5-Dibrom-6-methylpyridin siedet unter diesen Bedingungen bei etwa 140 °C, wird aber schon vor dieser Temperatur etwas mitgeschleppt. Bei einer SiO₂-Dünnschichtchromatographie mit einer Mischung aus PE und EE im Verhältnis 10:1 sind vier Punkte zu erkennen:

$R_f = 0.78$ Tribrom-6-methylpyridin

$R_f = 0.70$ Dibrom-6-methylpyridin

$R_f = 0.45$ 2-Brom-6-methylpyridin

$R_f = 0.11$ 2-Amino-6-methylpyridin

Aufgrund der stark unterschiedlichen R_f -Werte ist es möglich, die verschiedenen Produkte durch eine Chromatographie vom Edukt zu trennen.

Edukte:	2-Amino-6-methylpyridin	C_6H_8N (108.14)
		Schmp.: 40-43 °C
	HBr (47 %ig)	80.92
		$d = 1.49$
		Schmp.: -11 °C, Sdp.: 126 °C
	Br₂	152.82
		$d = 3.12$
		Schmp.: -7.2 °C, Sdp.: 58.8 °C
	NaNO₂	69.0
	NaOH	40.0

Produkt: 2-Brom-6-methylpyridin

C_6H_6BrN (172.02)

Ausbeute: 66.79 g (388 mmol, 89 %)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Sdp.: 82-85 °C (2 Torr)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.43$ (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, Py- H^4); 7.28 (d, $^3J = 7.9$, 1H, Py- H^3); 7.10 (d, $^3J = 7.5$, 1H, Py- H^5); 2.50 (s, 3H, CH_3).

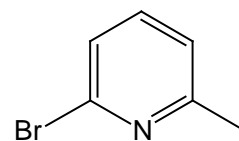
IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3070 w (aromat. C-H); 2970 w, 2930 w (aliph. C-H); 1590 s, 1560 s (C=C, C=N); 1445 s, 1400 s (C-H); 1170 m, 1130 m (C-Br).

CHN ber.: C 41.89, H 3.52, N 8.14

gef.: C 41.09, H 3.59, N 8.32

MS (PI - EI MS, 70 eV) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):

173 (M, 50); 171 (M, 52); 92 (M-Br, 100); 65 (M-HCN, 100).



Die mehrfach bromierten Nebenprodukte wie 2,5-Dibrom-6-methylpyridin oder das tribromierte Methylpyridin, die bei höheren Temperaturen in größerer Menge entstehen, können durch Chromatographie isoliert werden. In einem PI – EI Massenspektrum konnte sogar das tetrabromierte 2,3,4,5-Brom-6-methylpyridin nachgewiesen werden. Im Folgenden sind einige Daten der isolierten Nebenprodukte der Reaktion aufgeführt.

Dibrompyridin:

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.62 (d, 3J = 8.3, 1H, Py-*H*); 7.18 (d, 3J = 8.3, 1H, Py-*H*); 2.62 (s, 3H, CH_3).

MS (PI - EI MS, 70 eV) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):

251 (M, 100); 149 (M, 51); 172 (M-Br, 64); 170 (M-Br, 67); 91 (M-2Br, 58).

Tribrompyridin:

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.97 (s, 1H, Py-*H*); 2.59 (s, 3H, CH_3).

MS (PI - EI MS, 70 eV) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):

333 (M, 31); 331 (M, 98); 329 (M, 100); 327 (M, 34); 252 (M-Br, 24); 250 (M-Br, 50); 248 (M-Br, 12).

Tetrabrompyridin:

MS (PI - EI MS, 70 eV) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):

Nachweis in Spuren in der Tribrompyridin-Fraktion 394 (M).

2.1.2 2-[(1R,2S,5R)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyloxy]-6-methylpyridin (2-Menthyl-6-methylpyridin) 20

In einem 1-l-Rundkolben mit Magnetrührer, Quecksilber-Rückschlagventil und Stickstoffanschluss werden 8.23 g (343 mmol) NaH-Pulver (gewaschen mit Toluol und PE 40/60 und getrocknet) und 120 g (768 mmol) (-)-Menthol unter Stickstoff vorgelegt. Diese inhomogene Mischung wird langsam auf 60 °C erwärmt, wobei das Menthol schmilzt und eine Suspension entsteht. Sobald die Gasentwicklung größtenteils abgeklungen ist, wird die Temperatur auf 90 °C erhöht und 2 h gerührt. Es entsteht eine klare Lösung, die man auf Raumtemperatur abkühlen lässt. Anschließend tropft man 40 g (232 mmol) 2-Brom-6-methylpyridin zu. Es wird wieder auf 90 °C erwärmt und 20 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT überführt man diese Mischung in eine Kugelrohrdestillationsapparatur und destilliert das überschüssige Menthol bei etwa 100 °C im Ölpumpenvakuum ab. Das Produkt erhält man durch Anlegen von Hochvakuum bei etwa 100 °C. Um für weitere Umsetzung analysenreines 2-Menthox-6-methylpyridin zu erhalten, wird über SiO₂ mit einer Mischung aus Petrolether 40/60 und Ethylacetat 10:1 chromatographiert. Dabei sind auf dem DC mit dem gleichen Laufmittelgemisch folgende Punkte zuzuordnen:

$R_f = 0.77$ 2-Menthyl-6-methylpyridin

$R_f = 0.29$ 2-Brom-6-methylpyridin

Edukte:	2-Brom-6-methylpyridin	C ₆ H ₆ BrN (172.02)
		Sdp.: 82-85 °C (2 Torr)
	NaH	NaH (24.0)
	L-(-)-Menthol	C ₁₀ H ₂₀ O (156.27)
		Schmp.: 41-44 °C

Produkt: 2-Menthyl-6-methylpyridin**C₁₆H₂₅NO** (247.38)**Ausbeute:** 46.31 g (187 mmol, 81 %)**Eigenschaften:** farblose Flüssigkeit**Sdp.:** ca. 100 °C (HV)**¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):**

δ = 7.40 (dd, 3J = 8.2 Hz, 3J = 7.2 Hz, 1H, Py-*H*⁴); 6.56 (dd, 3J = 7.2 Hz, 4J = 0.7 Hz, 1H, Py-*H*^{3/5}); 6.45 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 0.7 Hz, 1H, Py-*H*^{3/5}); 4.99 (dt, 3J = 10.7 Hz, 3J = 4.4 Hz, 1H, OCH); 2.41 (s, 1H, Py-CH₃); 2.23 - 2.13 (m, 1H, Ment), 2.05 (dsept, 3J = 2.7 Hz, 3J = 6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂); 1.78 - 1.43 (m, 4H, Ment); 1.27 - 0.94 (m, 3H, Ment); 0.92 (d, 3J = 6.8 Hz, 1H, Ment-CH₃); 0.89 (d, 3J = 6.8 Hz, 3H, Ment-CH₃); 0.77 (d, 3J = 7.1 Hz, 1H, Ment-CH₃).

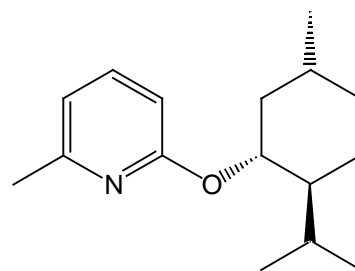
IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3180 w, 3160 w, 3080 m (aromat. C-H); 2940 s, 2920 s, 2880 s (aliph. C-H); 1600 s, 1580, (C=C, C=N); 1450 s (C-H); 790 s.

CHN ber.: C 77.68, H 10.19, N 5.66

gef.: C 77.52, H 11.09, N 6.06

MS (PI - EI MS, 70 eV) *m/z* (Zuordnung, rel. Intensität %):

247 (M, 9); 110 (100).



2.1.3 2-Methyl-6-[(1*S*,2*S*,4*S*)-(1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)oxy]pyridin (2-Bornyl-6-methylpyridin) 21

Die Darstellung erfolgt nahezu analog der Synthese von 2-Menthyl-6-methylpyridin. Die Reaktion wird jedoch in THF durchgeführt. Die Synthese wird mit 7.16 g (41.6 mmol) 2-Brom-6-methylpyridin und der äquivalenten Menge an (–)-Borneol ausgeführt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird noch 2 h auf 90 °C erhitzt. Die Reinigung erfolgt durch Destillation im Hochvakuum bei 150 °C und/oder durch Chromatographie über SiO₂ mit dem Laufmittelgemisch Petrolether 40/60:Ethylacetat = 10:1.

$R_f = 0.75$ 2-Bornyl-6-methylpyridin

$R_f = 0.29$ 2-Brom-6-methylpyridin

Edukte: **2-Brom-6-methylpyridin** C_6H_6BrN (172.02)

Sdp.: 82-85 °C (2 Torr)

NaH

NaH (24.0)

(-)-Borneol

$C_{10}H_{18}O$ (154.25)

Schmp.: 205-208 °C

Produkt: **2-Bornyl-6-methylpyridin**

$C_{16}H_{23}NO$ (245.36)

Ausbeute: 7.96 g (32.4 mmol, 78 %)

Eigenschaften: farblose Flüssigkeit

Sdp.: ca. 150 °C (HV)

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$):

$\delta = 7.41$ (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Py- H^4); 6.66 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$); 6.48 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$); 4.96 (ddd, $^3J = 9.5$, $^3J = 3.6$, $J = 2.0$, 1H, OCH); 2.42 (s, 1H, Py- CH_3); $2.52 - 2.13$ (m, 1H, Bornyl); $2.03 - 1.64$ (m, 2H, Bornyl); $1.41 - 1.9$ (m, 1H, Bornyl); $1.10 - 0.81$ (m, 3H, Bornyl); 0.98 (s, 3H, $OCHCCH_3$); 0.91 (s, 6H, $C(CH_3)_2$).

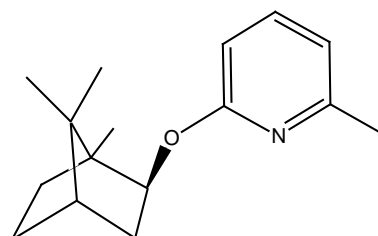
IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3100 w, 3020 m (aromat. C-H); 2990 s, 2980 s, 2820 s (aliph. C-H); 1730 s, 1600 s, 1580, (C=C, C=N); 1460 s; 800 s.

CHN ber.: C 78.32, H 9.45, N 5.71

gef.: C 77.01, H 9.54, N 5.49

MS (PI - EI MS, 70 eV) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):

245 (M, 33); 136 (54); 110 (100).



2.1.4 5-Isopropylidencyclopenta-1,3-dien (6,6'-Dimethylfulven)

Über Decahydronaphthalin gecracktes Cyclopentadien (49 ml, 40 g, 0.6 mol) wird unter Stickstoff in einem 250-ml-Kolben vorgelegt. Man gibt 89 ml (70 g, 1.2 mol) absolutes Aceton und 6.7 g (0.12 mol) KOH zu und lässt bei Raumtemperatur rühren. Die Kondensation der beiden Edukte zu 6,6'-Dimethylfulven erfolgt rasch, was an der sofortigen Gelbfärbung der Lösung bei der Zugabe von KOH zu beobachten ist. Nach etwa 2stündigem Rühren ist die Reaktion abgeschlossen. Die organische Phase wird zweimal mit 1 M HCl, zweimal mit Wasser und einmal mit konzentrierter NaCl-Lösung gewaschen, um das KOH und eventuell entstandene Nebenprodukte abzutrennen. Um das Aceton zu entfernen, legt man bei Raumtemperatur Vakuum an.

Die Reinigung erfolgt durch Destillation im Ölpumpenvakuum (Sdp.: 32-35 °C) oder im Wasserstrahlvakuum (Sdp.: 50-52 °C). Es ist ratsam, die übergehende gelbe Flüssigkeit zu kühlen (flüssiger Stickstoff), da 6,6'-Dimethylfulven recht flüchtig ist. Das Produkt erstarrt ab ca. 4 °C zu gelben Nadeln, die sich unter Stickstoff längere Zeit in der Gefriertruhe aufbewahren lassen. Das Fulven ist empfindlich gegenüber Sauerstoff und dimerisiert bei Raumtemperatur analog dem Cyclopentadien.

Edukte:	Cyclopentadien	C ₅ H ₆ (80.13) d = 0.82 Sdp.: 73-74 °C
	Aceton	C ₃ H ₆ O (58.08) d = 0.79 Sdp.: 56 °C

Produkt: 6,6'-Dimethylfulven

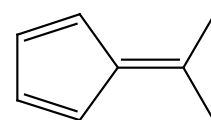
C₈H₁₀ (106.16)

Ausbeute: 54.1 g (85 % d. Th.)

Eigenschaften: gelbe, stark riechende Flüssigkeit

Schmp.: ca. 4 °C

Sdp.: 32-35 °C (2 Torr), 50-52 °C (13 Torr)



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 6.45 - 6.53 (m, 4H, Cp-Ring); 2.19 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3100 s, 3060 s ($\text{C}=\text{CH}$); 2980 s, 2900 s, 2860 s (aliph. C-H); 1650 s ($\text{C}=\text{C}$); 1375 s.

CHN: ber.: C 90.51, H 9.49

gef.: C 90.45, H 9.43

MS (PI - EI MS, 70 eV) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):

106 (M, 61); 91 (M- CH_3 , 100); 76 (M-2 CH_3 , 18).

2.2 Zweizählige N,N- und N,O-Liganden

(S)-(+)-2-N-(1-Phenylethyl)pyrrolcarbaldimin, Hpepy 15:

(S)-(+)-2-N-(1-Phenylethyl)salicylaldimin, Hpesa 16:

2-N-Benzylpyrrolcarbaldimin, Hbeapy 17

Durch Kondensation der entsprechenden Amine mit den Aldehyden Pyrrol-2-carbaldehyd und Salicylaldehyd werden die zweizähligen N,N- oder N,O-Liganden Hpepy, Hpesa und Hbeapy hergestellt.

Hpepy:

20 ml (19 g, 156.8 mmol) (S)-(-)-1-Phenylethylamin werden in 150 ml Toluol vorgelegt. Nach der Zugabe von 10 g Na_2SO_4 und 14.90 g (156.6 mmol) Pyrrol-2-carbaldehyd erhitzt man 2 h zum Rückfluss. Das ölige Produkt wird nach Abziehen des Lösungsmittels zweimal im Hochvakuum kugelrohrdestilliert (Übergangstemperatur: 160-165 °C). Der Ligand wird als honigartiges, gelbes Öl erhalten.

Edukte:	(S)-(-)-1-Phenylethylamin	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ (121.18) $d = 0.95$ Schmp.: -10 °C, Sdp.: 187 °C
	Pyrrol-2-carbaldehyd	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ (95.10) Schmp.: 43-46 °C

Produkt: Hpepy**C₁₃H₁₄N₂** (198.27)**Ausbeute:** 26.7 g (134.7 mmol, 95 %)**Eigenschaften:** gelbes Öl**Sdp.:** ca. 160 °C (HV)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.4 - 9.0 (bs, 1H, NH); 8.14 (s, 1H, N=CH); 7.21 - 7.38 (m, 5H, Ph); 6.81 (m, 1H, Pyrr-*H*⁵); 6.47 (dd, ³J = 3.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, Pyrr-*H*³); 6.21 (dd, ³J = 3.5 Hz, ³J = 2.6 Hz, 1H Pyrr-*H*⁴); 4.47 (q, ³J = 6.6 Hz, 1H, CH₃CHPh); 1.55 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, CH₃).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3410 s (N-H); 3300 - 3000 m (breit, N-H, H-Brücken); 3080 w, 3060 w, 3020 w (C-H arom.); 2960 s, 2920 w, 2840 m (C-H, aliph.); 1625 s(C=N); 1485 m (C=C, arom.); 700 s.

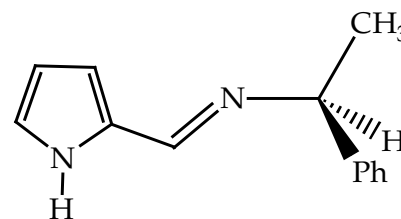
CHN ber.: C 78.75, H 7.12, N 14.3

gef.: C 78.22, H 7.21, N 14.1

MS (PI - EI MS, 70 eV) *m/z* (Zuordnung, rel. Intensität %):

198 (M, 57); 183 (52); 105 (100).

Drehwerte (c = 1.22 in Aceton): $[\alpha]_D^{RT} = +210^\circ$; $[\alpha]_{578}^{RT} = +225^\circ$; $[\alpha]_{546}^{RT} = 268^\circ$.

**Hpesa**

10.5 ml (12.3 g, 100 mmol) Salicylaldehyd werden in 20 ml Methanol gelöst. Bei der Zugabe von 13.0 ml (12.4 g, 102 mmol) (*S*)-(-)-1-Phenylethylamin färbt sich die Lösung intensiv gelb. Nachdem man noch 45 min lang zum Rückfluss erhitzt hat, lässt man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen, wobei sich langsam gelbe Nadeln bilden. Um die Kristallisation zu vervollständigen, kühlt man im Eisbad ab. Der Niederschlag wird mit einem Büchnertrichter abgenutscht und aus 25 ml Methanol umkristallisiert. Die intensiv gelben Kristalle werden nach dem Absaugen im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Edukte: (S)-(-)-1-Phenylethylamin s.o.
Salicylaldehyd $C_7H_6O_2$ (122.12)
 $d = 1.17$
Schmp.: $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp.: $194\text{--}197\text{ }^{\circ}\text{C}$

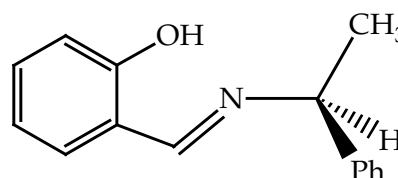
Produkt: Hpesa

$C_{15}H_{15}NO$ (225.29)

Ausbeute: 21.7 g (96.3 mmol, 96%)

Eigenschaften: gelbe Nadeln

Schmp.: $73\text{--}74\text{ }^{\circ}\text{C}$



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3), Sal = Salicylring: $\delta = 13.55$ (s, 1H, OH); 8.41 (s 1H, $\text{N}=\text{CH}$); 7.22 - 7.38 (m, 7H, Sal- H^3 , Sal- H^5 , Ph); 6.96 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, Sal- H^6); 6.90 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, Sal- H^4); 4.55 (q, $^3J = 6.7$ Hz, 1H, CH_3CHPh); 1.63 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH_3).

IR (KBr): 3080 w, 3045 w, 3020 w (C-H, aromat.); 2980 w, 2920 w, 2870 w (C-H, aliphat.); 1615 s (C=N); 1525 s, 1480 s (C=C, aromat.); 740 s, 720 s, 860 s.

CHN ber.: C 79.97, H 6.71, N 6.22

gef.: C 79.98, H 6.74, N 6.23

MS (PI - EI MS, 70 eV) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):

225 (M, 50); 121 (M, 51); 105 (CH_3CHPh , 100).

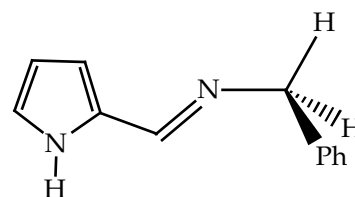
Drehwerte ($c = 0.54$ in Methanol): $[\alpha]_D^{RT} = +187^{\circ}$; $[\alpha]_{578}^{RT} = +203^{\circ}$; $[\alpha]_{546}^{RT} = 250^{\circ}$.

Hbeapy

Für die Darstellung von Hbeapy werden 10.63 g (113.9 mmol) Pyrrol-2-carbaldehyd und 12.2 g (12.45 ml, 113.9 mmol) Benzylamin in 50 ml THF gelöst und mit 10 g Na_2SO_4 versetzt. Nach einstündigem Rückflusskochen lässt man auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das Na_2SO_4 ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und destilliert das Produkt bei 110 °C im Hochvakuum. Bei einer anschließenden Kristallisation aus Methanol fällt das Produkt in farblosen Nadeln an.

Edukte: **Pyrrol-2-carbaldehyd** s.o.
 Benzylamin $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ (107.16)
 d = 0.98
 Sdp.: 185 °C

Produkt: **Hbeapy**
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (184.24)
Ausbeute: 16.91 g (91.8 mmol, 81 %)
Eigenschaften: farblose Nadeln
Schmp.: 102-103 °C



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 8.15 (s, 1H, $\text{N}=\text{CH}$); 7.38 - 7.18 (m, 5H, Ph); 6.74 (m, 1H, Pyr-H^5); 6.51 (dd, 3J = 3.6 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, Pyr-H^3); 6.21 (dd, 3J = 3.6 Hz, 3J = 2.4 Hz, 1H, Pyr-H^4); 4.71 (s, 2H, CH_2Ph).

CHN ber.: C 78.23, H 6.57, N 15.21

gef.: C 78.27, H 6.60, N 15.19

MS (PI - EI MS, 70 eV) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):

184 (M, 79); 91 (CH_2Ph , 100).

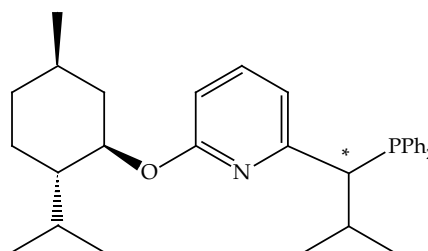
2.3 Zweizählige N,P-Liganden

2.3.1 2-(1-Diphenylphosphanyl-2-methylpropyl)-6-[(1R,2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyloxy]pyridin (MentⁱPrNP) 40

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt vergleichbar zu HMentCpNP 38 und wird bei der Synthese von HMentCpNP ausführlicher beschrieben. Anstatt 6,6'-Dimethylfulven gibt man im zweiten Reaktionsschritt nach der Deprotonierung mit BuLi die äquimolare Menge an Isopropyliodid zu. Es entstehen zwei Diastereomere im Verhältnis 52:48. Das Produkt fällt als farbloses, sehr zähes, honigartiges Öl an.

Edukte:	2-Menthyl-6-methylpyridin	C ₁₆ H ₂₅ NO (247.38) Sdp.: ca. 100 °C (HV)
	Butyllithium (BuLi)	C ₄ H ₉ Li (64.06), 1.6 molare Lösung in Hexan d = 0.68
	PPh₂Cl	C ₁₂ H ₁₀ ClP (220.64) d = 1.2
	2-Iodpropan	C ₃ H ₇ I (170.0) Schmp.: -90°C, Sdp.: 88-90°C d = 1.70

Produkt: **MentⁱPrNP**
C₃₁H₄₀NO (473.63)
Ausbeute: ca. 80 %
Eigenschaften: farbloses Harz
¹H{³¹P}-NMR (400 MHz, CDCl₃):



Die Angaben des zweiten Diastereomers (mit 48 %) erfolgen in eckigen Klammern, falls die Signale getrennt beobachtet werden können:

δ = 7.78 - 7.68 (m, 1H, Ph); 7.66 - 7.56 (m, 1H, Ph); 7.54 - 7.22 (m, 8H, Ph, Py-H⁴); 7.13 - 7.03 (m, 1H, Ph); [6.70 (m, 1H, Py-H^{3/5}); 6.63 (d, ³J = 7.2 Hz, 1H, Py-H^{3/5}); [6.37 (ddd, ³J = 8.2 Hz, J = 1.3 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, Py-H^{3/5}); 6.35 (ddd, ³J = 8.2 Hz, J = 1.3 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, 1H, H^{3/5}); 5.14 - 5.02

(m, 1H, OCH); 3.60 - 3.56 (m, 1H, PyCHPPh₂); 1.04 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃); [1.00 (d, ³J = 6.9, 3H, ⁱPr-CH₃); 0.96 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃); [0.91 (d, ³J = 6.4 Hz, 3H, ⁱPr-CH₃); 2.12 - 1.95 (m, 2H, Ment, ⁱPr); 1.77 - 1.66 (m, 2H, Ment); 1.65 - 1.10 (m, 3H, Ment); 0.98 - 0.83 (m, 9H, Ment); 0.81 (d, ³J = 7.0, 3H, Ment-CH₃); [0.72 (d, ³J = 6.8, 3H, Ment-CH₃)].

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): -6.83 (s, 1P); [-7.47 (s, 1P)].

MS (PI – DCIMS, NH₃) *m/z* (Zuordnung, rel. Intensität %):

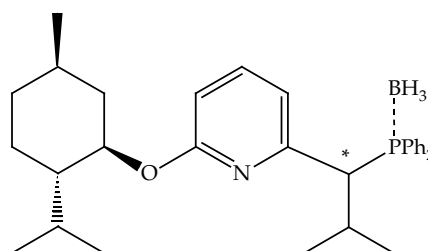
489 (MO, 100).

2.3.2 2-(1-Diphenylphosphanyl-2-methylpropyl)-6-[(1R,2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyloxy]pyridin·BH₃ (MentⁱPrNP·BH₃) 41

Zum Schutz des Phosphoratoms vor Oxidation wird der Ligand MentⁱPrNP mit einer Lösung von BH₃ in THF umgesetzt. 7.3 g (15.5 mmol) MentⁱPrNP werden in etwa 30 ml absolutem und stickstoffgesättigtem Ether gelöst. Bei Raumtemperatur werden nun 15.5 ml (15.5 mmol) einer 1 M BH₃·THF Lösung zugesetzt. Die Reaktion erfolgt rasch und nach etwa 2 h kann man das gewünschte Produkt durch Abziehen des Lösungsmittels in quantitativer Ausbeute erhalten. MentⁱPrNPBH₃ fällt als zähes, farbloses Harz an, das nach einiger Zeit glasartig erstarrt.

Edukte:	MentⁱPrNP	C ₃₁ H ₄₀ NOP (473.63)
	Borwasserstoff	BH ₃ ·THF, c = 1 mol/l
		d = 0.89

Produkt:	MentⁱPrNPBH₃
	C ₃₁ H ₄₃ BNOP (487.46)
	Ausbeute: quantitativ
	Eigenschaften: farbloses Harz
	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃):



Die Angaben des zweiten Diastereomers (mit 48 %) erfolgen in eckigen Klammern, falls die Signale getrennt beobachtet werden können.

δ = 7.94 - 7.82 (m, 2H, Ph); 7.68 - 7.54 (m, 2H, Ph); 7.48 - 7.35 (m, 3H, Ph); 7.29 - 7.12 (m, 4H, Ph, Py- H^4); 6.82 (ddd, 3J = 7.3 Hz, J = 1.4 Hz, 4J = 0.7 Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$); [6.74 (ddd, 3J = 7.3 Hz, J = 1.3 Hz, 4J = 0.8 Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$); 6.34 (ddd, 3J = 8.2 Hz, J = 1.4 Hz, 4J = 0.7 Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$); 6.32 (ddd, 3J = 8.2 Hz, J = 1.3 Hz, 4J = 0.8 Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$); 5.10 (dt, 3J = 4.2 Hz, 3J = 10.8 Hz, 1H, OCH)]; 4.93 (dt, 3J = 4.2 Hz, 3J = 10.6 Hz, 1H, OCH); 3.68 (ddd, 2J = 14.2 Hz, 3J = 8.2 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, PyCHPPH₂); 2.69 - 2.54 (m, 1H, i Pr-CH(CH₃)₂); 2.08 - 1.95 (m, 2H, Ment); 1.80 - 1.12 (m, 7H, Ment, BH₃); 1.06 - 0.66 (m, 3H, Ment, BH₃); 0.94 (d, 3J = 6.6 Hz, 3H, Ment-CH(CH₃)₂); 0.90 (d, 3J = 7.0, 3H, Ment-CH(CH₃)₂); 0.90 (d, 3J = 7.0, 3H, i Pr-CH₃); [0.88, 3J = 6.7, 3H, i Pr-CH₃]; 0.84 (d, 3J = 6.7, 3H, i Pr-CH₃); [0.82 (d, 3J = 6.7, 3H, i Pr-CH₃); 0.77 (d, 3J = 6.9, 3H, Ment-CH₃).

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl₃): 20.7 (bs, 1P).

CHN ber.: C 76.38, H 8.89, N 2.87

gef.: C 76.14, H 8.86, N 2.75

MS (PI – DCIMS, NH₃) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):

488 (M, 100); 474 (M–BH₃, 27).

2.4 Dreibeinliganden

2.4.1 2-(2-Cyclopentadien-2-yl-1-diphenylphosphanyl-2-methylpropyl)pyridin (HCpNP) 25

Es werden 50 mmol (31.4 ml einer 1 M Lösung in Hexan) BuLi vorgelegt, die mit 30 ml Ether verdünnt werden. Nach Abkühlen auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 4.95 ml (4.66 g, 50 mmol) 2-Methylpyridin in 30 ml Ether zugetropft, wobei sich die Lösung orangefarbt. Ist die Zugabe beendet, lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 1 h. Fällt dabei das Lithiumsalz aus, engt man die Lösung ein, um Hexan zu entfernen, und verdünnt wieder mit Et_2O . Diese Lösung wird bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 9.2 ml (11.03 g, 50 mmol) PPh_2Cl in 60 ml Et_2O getropft. Nach beendeter Zugabe lässt man wieder auf Raumtemperatur erwärmen und rührt über Nacht. Man gibt erneut 50 mmol (31.4 ml einer 1 M Lösung in Hexan) BuLi-Lösung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu und rührt nach Erwärmen auf Raumtemperatur noch 1 h. Anschließend addiert man 5.35 g (50 mmol) 6,6'-Dimethylfulven und lässt 20 h bei Raumtemperatur rühren. Zur Hydrolyse des Lithiumsalzes gibt man 2.67 g (50 mmol) NH_4Cl in 20 ml Wasser zu. Unter starkem Rühren entsteht ein klares Zweiphasensystem. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wird abgezogen. Man erhält in guten Ausbeuten das honigartige Produkt. Durch Umkristallisation aus Aceton/PE erhält man einen weißen Feststoff.

Edukte:	2-Methylpyridin	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (93.13) Sdp.: $129\text{ }^{\circ}\text{C}$
	Butyllithium (BuLi)	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (64.06), 1.6 M Lösung in Hexan $d = 0.68$
	PPh_2Cl	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClP}$ (220.64) $d = 1.2$
	6,6'-Dimethylfulven	C_8H_{10} (106.16) Schmp.: ca. $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ Sdp.: $32\text{--}35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 Torr)

Produkt: HCpNP

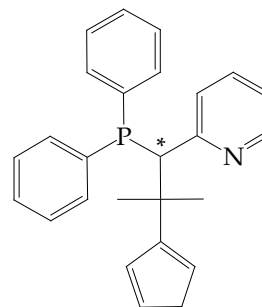
C₂₆H₂₉NP (383.47)

Ausbeute: 16.2 g (42.2 mmol, 84 %)

Eigenschaften: weißer Feststoff

Schmp.: 94-96 °C

¹H{³¹P}-NMR (400 MHz, CDCl₃):



Angaben für das Hauptdiastereomer (ca. 70%) bezüglich der Doppelbindungen im Cp-Ring, Daten des Nebenisomers (ca. 30%) in eckigen Klammern: δ = 8.37 - 8.32 (m, 1H, Py-*H*⁶); 7.80 - 7.61 (m, 2H, Ph); 7.60 - 7.16 (m, 6H, Ph, Py); 6.95 - 6.90 (m, 4H, Ph, Py); 6.82 (m, 1H, Py-*H*⁵); 6.53 [6.19] (m, 1H, Cp-*H*); 6.17 [6.09] (m, 1H, Cp-*H*); 5.80 [6.05] (m, 1H, Cp-*H*); 4.25 (m, 1H, CH₃CHCH₃); [2.86 (md, ²*J* = 23.2 Hz 1H, Cp-CH₂); 2.64 (md, ²*J* = 23.9 Hz, 1H, Cp-CH₂); 2.61 (md, ²*J* = 23.2 Hz, 1H, Cp-CH₂); 2.49 (md, ²*J* = 23.9 Hz, 1H, Cp-CH₂); 1.43, [1.38] (s, 3H, CH₃CCH₃); [1.29], 1.23 (s, 3H, CH₃CCH₃).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, 323K, CDCl₃): δ = [-9.87 (s, 1P)]; -10.32 (s, 1P).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3080 m, 3060 m (aromat. C-H); 2980 m, 2940 w, 2900 w, 2880 w (aliph. C-H); 1590 s, 1570 s (C=C, C=N); 1440 s.

CHN ber.: C 81.44, H 6.83, N 3.65

gef.: C 80.55, H 6.85, N 3.63

MS (PI - EI MS, 70 eV) *m/z* (Zuordnung, rel. Intensität %):

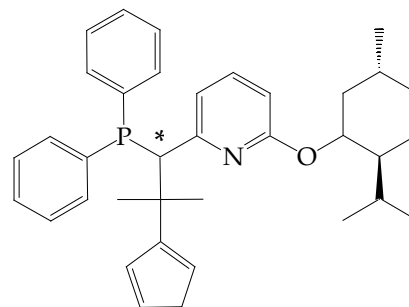
383 (M, 11); 277 (M-6,6'-Dimethylfulven, 100).

2.4.2 2-(2-Cyclopentadien-2-yl-1-diphenylphosphanyl-2-methylpropyl)-6- [(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyloxy]pyridin (HMentCpNP) 38

In einem 100-ml-Kolben mit Hahn werden unter Stickstoff 12.3 mmol (7.7 ml einer 1.6 M Lösung in Hexan) BuLi in 30 ml abs. Et₂O vorgelegt und auf –10 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 3.01 g (12.2 mmol) 2-Menthoxy-6-methylpyridin in 30 ml Et₂O getropft. Dabei färbt sich die Lösung orange. Nach beendeter Zugabe entfernt man die Kühlung, lässt erwärmen und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Sollte dabei das Lithiumsalz ausfallen, kann man es durch Zugabe von Et₂O wieder lösen. Die so dargestellte Lösung wird langsam bei –80 °C zu einer Lösung von 2.69 g (2.23 ml, 12.2 mmol) PPh₂Cl in 40 ml Et₂O in einen 250-ml-Kolben getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion lässt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Dabei fällt langsam das entstandene LiCl als farbloses Pulver aus.

Nun gibt man 12.3 mmol (7.7 ml einer 1.6 M Lösung in Hexan) BuLi bei 0 °C zu, lässt auf RT erwärmen und rührt 1 h. Danach setzt man 1.30 g (12.2 mmol) 6,6'-Dimethylfulven zu und lässt 20 h rühren. Nachdem man 651 mg (12.2 mmol) NH₄Cl in 20 ml Wasser hinzugefügt hat und ein klares Zweiphasensystem entstanden ist, isoliert man die organische Phase, trocknet über Na₂SO₄ und zieht das Lösungsmittel ab. Dabei erhält man das honigähnliche Rohprodukt. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus ca. 30 ml Pentan bei –27 °C. Bei diesem Schritt kristallisiert ausschließlich das Diastereomer mit der (*S*)-Konfiguration am neu entstandenen Chiralitätszentrum aus. Das Diastereomer mit der (*R*)-Konfiguration kristallisiert unter diesen Bedingungen nicht. Die ¹H-NMR-Spektren von 38 zeigen bei Temperaturen von –40 °C bis RT breite Signale, da die Verbindung bezüglich der Doppelbindungen des Cp-Rings isomerisiert. Erniedrigt man die Temperatur auf –80 °C werden die Peaks zwar schärfer, jedoch wird die Signalanzahl verdreifacht. Dies erschwert die Zuordnung der Signale zu einzelnen Wasserstoffatomen. Aus diesen Gründen wird für die Auswertung das ¹H-NMR-Spektrum bei 323 K verwendet.

Edukte:	2-Menthoxy-6-methylpyridin	$C_{16}H_{25}NO$ (247.38) Sdp.: ca. 100 °C (HV)
	Butyllithium (BuLi)	C_4H_9Li (64.06), 1.6 M Lösung in Hexan $d = 0.68$
	PPh₂Cl	$C_{12}H_{10}ClP$ (220.64) $d = 1.2$
	6,6'-Dimethylfulven	C_8H_{10} (106.16) Schmp.: ca. 4 °C Sdp.: 32-35 °C (2 Torr)

Produkt: HMentCpNP**C₃₆H₄₄NO** (537.71)**Ausbeute:** 5.31g (9.88 mmol, 81 %)**Eigenschaften:** farbloser Feststoff**Schmp.:** 100-104 °C**¹H{³¹P}-NMR (400 MHz, 323K, CDCl₃):**

Angaben für das Hauptdiastereomer (ca. 76%) bezogen auf die Doppelbindungsisomere mit der (S)-Konfiguration am (*)-Kohlenstoff, Daten des Nebenisomers (24%) in eckigen Klammern: $\delta = 7.66 - 7.57$ (m, 2H, Ph); $7.28 - 7.13$ (m, 5H, Ph); 7.08 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, 1H, Py- H^4); $[7.07$ (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, 1H, Py- H^4)]; $7.01 - 6.89$ (m, 3H, Ph); 6.52 (ddt, $^3J = 5.3$ Hz, $^{3/4}J = 1.5$ Hz, $^{3/4}J = 1.4$ Hz, 1H, Cp- H); 6.40 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$); $[6.34$ (d, $^3J = 7.4$ Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$)]; 6.21 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$); $[6.20$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$)]; $[6.17$ (ddt, $^3J = 5.3$ Hz, $^{3/4}J = 2.0$ Hz, $^{3/4}J = 1.6$ Hz, 1H, Cp- H)]; 6.14 (ddt, $^3J = 5.3$ Hz, $^{3/4}J = 2.0$ Hz, $^{3/4}J = 1.5$ Hz, 1H, Cp- H); $[6.08$ (ddt, $^{3/4}J = 2.0$ Hz, $^{3/4}J = 1.2$ Hz, $^{3/4}J = 1.4$ Hz, 1H, Cp- H)]; $[6.03$ (ddt, $^3J = 5.3$ Hz, $^{3/4}J = 1.4$ Hz, $^{3/4}J = 1.4$ Hz, 1H, Cp- H)]; 5.82 (ddt, $^{3/4}J = 1.6$ Hz, $^{3/4}J = 2.0$ Hz, $^{3/4}J = 1.5$ Hz, 1H, Cp- H); 4.90 (dt, $^3J = 4.1$ Hz, $^3J = 10.8$ Hz, 1H, OCH); $[4.84$ (dt, $^3J = 4.2$ Hz, $^3J = 10.5$ Hz, 1H, OCH)]; 4.05 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 1H, PCHPy); $[4.04$ (d, $^3J = 6.2$ Hz, 1H, PCHPy)]; $[2.87$ (md, $^2J = 23.2$ Hz, 1H, Cp- CH_2)]; $[2.67$ (md, 2J

= 23.2 Hz, 1H, Cp-CH₂]; 2.63 (md, ²J = 23.8 Hz, 1H, Cp-CH₂); 2.49 (md, ²J = 23.8 Hz, 1H, Cp-CH₂); 2.24 - 2.14 (m, 1H, Ment); 2.02 (dsept, ³J = 2.6 Hz, ³J = 6.9 Hz, 1H, CH₃CHCH₃); 1.79 - 1.55 (m, 3H, Ment); 1.52 - 1.42 (m, 1H, Ment); 1.48 (s, 3H, CH₃CCH₃); [1.40 (s, 3H, CH₃CCH₃)]; [1.38 (s, 3H, CH₃CCH₃)]; 1.28 (s, 3H, CH₃CCH₃); 1.31 - 1.10 (m, 2H, Ment); 1.0 - 0.86 (m, 1H, Ment); 0.96 (d, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃CHCH₃); 0.89 (d, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃CHCH₃); [0.88, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃CHCH₃]; 0.76 (d, ³J = 7.0 Hz, 3H, CH₃CH).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, 323K, CDCl₃): (S)-Konfiguration am (*)-Kohlenstoff: δ = [-8.45, (s, 1P)]; -9.10 (s, 1P).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3100 m, 3180 m, 3020 w (aromat. C-H); 2980 s, 2960 s, 2900 s (aliph. C-H); 1600 s, 1580 s (C=C, C=N).

CHN ber.: C 80.41, H 8.25, N 2.60

gef.: C 80.10, H 8.81, N 2.55

MS (PI - EI MS, 70 eV) *m/z* (Zuordnung, rel. Intensität %): 537 (M, 100).

Drehwerte (c = 2.0 in CH₂Cl₂): $[\alpha]_D^{RT} = -210.2^\circ$; $[\alpha]_{578}^{RT} = -220.9^\circ$; $[\alpha]_{546}^{RT} = -257.7^\circ$; $[\alpha]_{436}^{RT} = -519.9^\circ$; $[\alpha]_{365}^{RT} = -1117^\circ$.

2.4.3 2-(2-Cyclopentadien-2-yl-1-diphenylphosphanyl-2-methylpropyl)-6-(1S,2S,4S)-(1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yloxy)]pyridin (HBornCpNP) 39

Die Synthese von HBornCpNP 39 erfolgt analog zu der von HMentCpNP. Das Produkt fällt als farbloses bis leicht gelbliches, honigartiges Öl an. Eine Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln führte nicht zum Erfolg. Auf eine Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums, das dem von HMentCpNP ähnelt, wird verzichtet, da zwei Diastereomere entstehen deren Signale sich überlagern. Ohne Isolierung eines reinen Diastereomers kann keine Zuordnung erfolgen.

Edukte: 2-Bornyl-6-methyl- C₁₆H₂₃NO (245.36)
pyridin Sdp.: ca. 150 °C (HV)

Butyllithium (BuLi)	C ₄ H ₉ Li (64.06), 1.6 M Lösung in Hexan d = 0.68
PPh₂Cl	C ₁₂ H ₁₀ ClP (220.64) d = 1.2
6,6'-Dimethylfulven	C ₈ H ₁₀ (106.16) Schmp.: ca. 4 °C Sdp.: 32-35 °C (2 Torr)

Produkt: HBornCpNP**C₃₆H₄₂NO** (535.70)**Ausbeute:** ca. 80 %**Eigenschaften:** farbloses Öl**³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, 298K, CD₂Cl₂):**

δ = -8.45 (s, Integral = 37 %, Diastereomer 1);

-9.94 (s, Integral = 63 %, Diastereomer 2);

Bemerkung: Bei dieser Temperatur sind die ³¹P-NMR-Signale recht breit und die Integration erfolgt mit Hilfe einer Deconvolution-Funktion.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, 233K, CD₂Cl₂):

δ = -8.98 (s, 1P, Diastereomer 1, Doppelbindungsisomer 1);

-10.40 (s, 1P, Diastereomer 1, Doppelbindungsisomer 2);

-10.57 (s, 1P, Diastereomer 2, Doppelbindungsisomer 1);

-11.05 (s, 1P, Diastereomer 2, Doppelbindungsisomer 2);

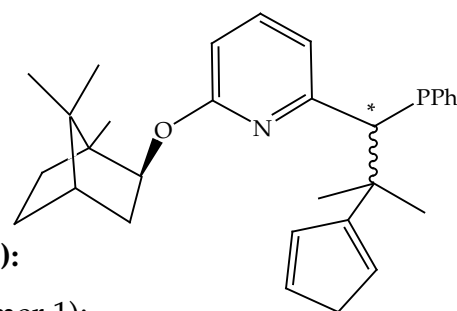
Bemerkung: Die Doppelbindungsisomere treten im Verhältnis 30:70 auf. Die Mengenverhältnisse zwischen den zwei Diastereomeren 1 und 2 ändern sich nicht und betragen wie bei Raumtemperatur etwa 37:63.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060 m (aromat. C-H); 2960 s, 2880 s (aliph. C-H); 1710 w, 1590 s, 1570 s (C=C, C=N); 1450 s.

CHN ber.: C 80.71, H 7.90, N 2.61

gef.: C 80.40, H 8.15, N 2.27

MS (PI – FD MS, CH₂Cl₂) *m/z* (Zuordnung, rel. Intensität %): 535 (M, 100); 551 (MO, 12).



2.5 Metallkomplexe

2.5.1 (R)-{2-[1-(Dimethylamino)ethyl]phenyl-C,N}-[2-(2-cyclopentadien-2-yl-1-diphenylphosphanyl-2-methylpropyl)pyridin]palladium(II)-hexafluorophosphat [(NMe₂pea-H)Pd(HCpNP)]PF₆ **33**

Für die Synthese des Palladiumkomplexes [(NMe₂pea-H)Pd(HCpNP)]PF₆ werden zuerst 200 mg (0.523 mmol) des luftempfindlichen Liganden HCpNP **25** in ein Schlenkrohr eingewogen und in ca. 15 ml abs. Methanol gelöst. Bei Raumtemperatur gibt man eine Suspension von 151 mg (0.260 mmol) des Palladiumdimers [(NMe₂pea-H)PdCl]₂⁴⁶ in ca. 15 ml Methanol zu. Im Zuge der Komplexierung klärt die Lösung auf. Nach 2 h setzt man den zweifachen Überschuss an NH₄PF₆ (170 mg, 1.04 mmol) in 2 ml Wasser zu. Danach lässt man die Lösung über Nacht rühren. Nun wird das Lösungsmittel zum größten Teil abgezogen, sodass noch ca. 8 bis 10 ml verbleiben. Bei der Zugabe von Wasser (ca. 80 ml) fällt der gewünschte Palladiumkomplex als PF₆-Salz aus. Der Niederschlag wird über eine Fritte filtriert, mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Zur Kristallisation löst man die Verbindung in Aceton und überschichtet mit PE 40/60. Bei der Synthese entstehen zwei Diastereomere (*R*_{pea},*R*_{HCpNP}) und (*R*_{pea},*S*_{HCpNP}). Zusätzlich treten bei beiden Verbindungen die Doppelbindungsisomere im Cp-Ring auf, was die Auswertung des ¹H-NMR Spektrums erschwert.

Edukte: [(NMe₂pea-H)PdCl]₂ C₂₀H₂₈Cl₂N₂Pd₂ (580.20)
 HCpNP C₂₆H₂₅NP (382.46)

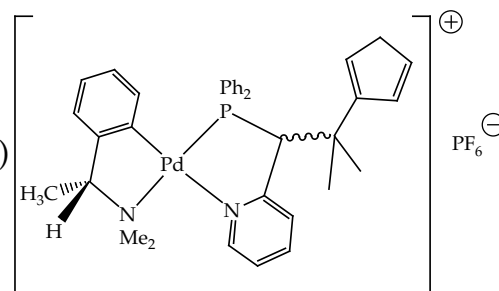
Produkt: [(NMe₂pea-H)Pd(HCpNP)]PF₆

C₃₆H₄₀F₆N₂P₂Pd (783.07)

Ausbeute: 340.5 mg (0.435 mmol, 83 %)

Eigenschaften: farbloser Feststoff

Schmp.: 163-166 °C



$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2):

Die Peaks der beiden Diastereomere werden getrennt durch einen Querstrich (/) angegeben, die Signale der Doppelbindungsisomeren folgen in eckigen Klammern, falls sie im Spektrum aufgelöst werden können: δ = 8.57 (m, 1H, Py- H^6); 8.11 - 7.98 (m, 2H, Ph); 7.65 - 7.24 (m, 8H, Ph); 7.20 - 6.95 (m, 4H, Ph, Py); 6.67 - 6.54 (m, 2H, Ph, Py); 6.25/6.22 (m, 1H, Py); 6.00 (m, 1H, Cp- H); 5.57/5.53 [5.85/5.82] (m, 1H, Cp- H); 4.90 (m, 1H, Cp- H); 4.57/4.53 (d, 3J = 5.4 Hz, 1H, PCHPy); [4.58/4.54 (d, 3J = 4.3 Hz, 1H, PCHPy)]; 3.79/3.78 (q, 3J = 6.6 Hz, 1H, CH_3CHPh); 3.17/3.00 (m, 3H, NMe); 2.64/2.93 (m, 3H, NMe); 2.53 (md, 2J = 24.3 Hz, 1H, Cp- CH_2); 2.42 (md, 2J = 24.3 Hz, 1H, Cp- CH_2); 2.02/2.01 (d, 3J = 6.6 Hz, 3H, CHCH_3Ph); 1.60 - 1.40 (m, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = 51.3/52.0 [51.4/52.1] (s, 1P).

CHN ber.: C 60.94, H 5.97, N 1.97

gef.: C 60.33, H 6.65, N 1.72

MS (ESI) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %): 637 (Kation, 100).

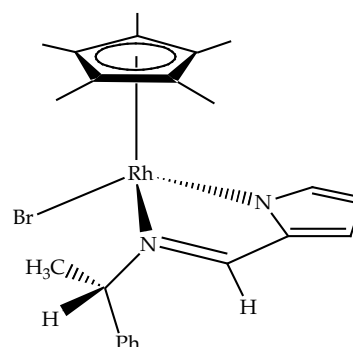
2.5.2 Austausch von Chlorid in $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Cl}$ gegen Bromid oder Iodid

Um den Chloridliganden im Komplex $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Cl}$ zu substituieren, werden 70.6 mg (0.15 mmol) $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Cl}$ in 15 ml absolutem Methanol gelöst. Nach der Zugabe der zehnfachen Menge an NaBr (154.4 mg, 1.5 mmol) oder NaI (224.8 mg, 1.5 mmol) wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Durch Filtration über Filterflocken oder Celite® trennt man die unlöslichen Salze ab. Um den Chloridliganden vollständig zu ersetzen, wiederholt man die Prozedur noch zweimal. Das Produkt kann analysenrein mit nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die beiden Diastereomere ($R_{\text{Rh}}, S_{\text{C}}$) und ($S_{\text{Rh}}, S_{\text{C}}$) stehen bei Raumtemperatur im Verhältnis 86:14 (Br) und 87:13 (I) zueinander. Durch Kristallisation aus Toluol/PE erhält man in beiden Fällen einkristallin das ($R_{\text{Rh}}, S_{\text{C}}$)-Diastereomer.

$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Br}$ 43

Edukte:	$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Cl}$	$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{Rh}$ (470.84)
		Schmp.: > 230°C (Zersetzung)
	NaBr	102.93

Produkt: $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Br}$
 $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BrN}_2\text{Rh}$ (514.29)
Ausbeute: quantitativ
Eigenschaften: roter Feststoff
Schmp.: Zers. ab 170 °C
 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):



Auflistung der ^1H -NMR-Daten des ($R_{\text{Rh}}, S_{\text{C}}$)-Diastereomers, die Signale des ($S_{\text{Rh}}, S_{\text{C}}$)-Diastereomers sind in eckigen Klammern angegeben:

$\delta = 7.66 - 7.09$ (m, 7H, $\text{N}=\text{CH}$, $\text{Pyrr}-H^5$, Ph); 6.55 [6.57] (dd, $^3J = 3.7$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H, $\text{Pyrr}-H^4$); 6.26 (ddd, $^3J = 3.7$ Hz, $J = 1.8$ Hz, $J = 0.3$ Hz, 1H,

Pyrr- H^3); 5.27 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, CH_3CHPh); 1.77 [1.83] (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3CHPh); 1.66 [1.71] (s, 15H, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$).

MS (FAB, PI - LSIMS, CH_2Cl_2) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %): 516 (M, 8); 435 (M-Br, 100).

$\text{Cp}^*\text{Rh(pepy)I}$ 44

Edukte: $\text{Cp}^*\text{Rh(pepy)Cl}$ $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{ClIN}_2\text{Rh}$ (470.84)
Schmp.: $> 230^\circ\text{C}$ (Zersetzung)
 NaI 149.89

Produkt: $\text{Cp}^*\text{Rh(pepy)I}$
 $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{IN}_2\text{Rh}$ (561.29)

Ausbeute: quantitativ

Eigenschaften: roter Feststoff

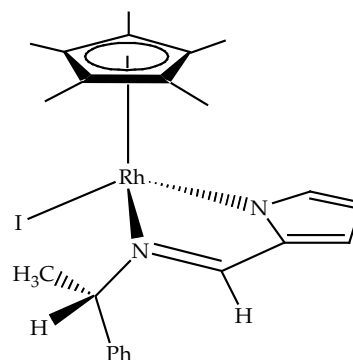
Schmp.: Zers. ab 145°C

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

Auflistung der ^1H -NMR-Daten des ($R_{\text{Rh}}, S_{\text{C}}$)-Diastereomers, die Signale des ($S_{\text{Rh}}, S_{\text{C}}$)-Diastereomers sind in eckigen Klammern angegeben.

$\delta = 7.57 - 7.10$ (m, 7H, $\text{N}=\text{CH}$, Pyrr- H^5 , Ph); 6.62 (dd, $^3J = 3.8$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 1H, Pyrr- H^4); 6.27 [6.25] (ddd, $^3J = 3.8$ Hz, $J = 1.8$ Hz, $J = 0.4$ Hz, 1H, Pyrr- H^3); 5.22 [5.13] (q, $^3J = 7.0$ Hz, 1H, CH_3CHPh); 1.79 [1.83] (d, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3CHPh); 1.72 [1.81] (s, 15 H, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$).

MS (FAB, PI - LSIMS, CH_2Cl_2) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %): 563 (MH^+ , 10); 435 (M-I, 100).

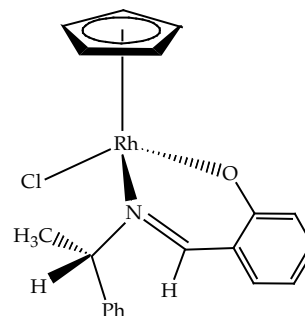


2.5.3 CpRh(pesa)Cl 45

Für die Synthese von CpRh(pesa)Cl werden 225 mg (1.0 mmol) (S)-Hpesa in 10 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Um den Liganden zu deprotonieren, gibt man 112 mg (1.0 mmol) KO^tBu hinzu und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Anschließend werden im festen Zustand 100 mg (0.27 mmol) der dimeren Rhodiumvorstufe [CpRhCl₂]₂ bei 0 °C addiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur lässt man noch 4 h rühren. Durch Filtration über Celite® wird das unlösliche [CpRhCl₂]₂ abgetrennt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der überschüssige Ligand mit Pentan ausgewaschen. Die Kristallisation von CpRh(pesa)Cl erfolgt durch Lösen in Toluol und Übersichten mit PE.

Edukte:	[CpRhCl ₂] ₂	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₄ Rh ₂ (374.73)
	KO ^t Bu	C ₄ H ₉ KO (112.22)
	(S)-Hpesa	C ₁₅ H ₁₅ NO (225.29)
		Schmp.: 73-73 °C

Produkt:	CpRh(pesa)Cl
	C ₂₀ H ₁₉ ClNOP (427.67)
	Ausbeute: 137 mg (0.32 mmol, 60 %)
	Eigenschaften: roter Feststoff
	Schmp.: Zers. >200 °C
	¹H-NMR (400 MHz, 213 K, CD₂Cl₂):



Angaben für das Hauptdiastereomer (ca. 76 %), Daten des Neben-
isomers (ca. 24 %) in eckigen Klammern: δ = 8.09 [7.81] (s, 1H, NCH);
7.55 - 7.08 (m, 7H, Ph, Sal); 6.89 [6.80] (d, 3J = 8.0 Hz, 1H, Sal); 6.55 [6.44]
(ddd, 3J = 8.0 Hz, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, Sal); 5.80 [5.33] (q, 3J = 7.0
Hz, 1H, CH₃CHPh); 5.00 [5.27] (s, 5H, Cp); 1.74 [1.89] (d, 3J = 7.0 Hz, 3H,
CH₃CHPh).

MS (FAB, PI - LSIMS) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):
427 (M, 32); 392 (M-Cl, 100).

2.5.4 Cp*Rh(beapy)Cl **46**, Cp*Ir(beapy)Cl **47**

Um die ungeladenen Komplexe Cp*Rh(beapy)Cl **46** und Cp*Ir(beapy)Cl **47** darzustellen, werden 180 mg (0.97 mmol) Hbeapy in ein Schlenkrohr eingewogen. Nachdem mit Stickstoff gesättigt wurde, löst man den Liganden in etwa 30 ml CH₂Cl₂ und gibt zur Deprotonierung 109 mg (1.36 mmol) KO^tBu hinzu. Anschließend wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nun addiert man entweder die Rhodiumvorstufe [Cp*RhCl₂]₂ (300 mg) im Fall von **46** oder die Iridiumverbindung [Cp*IrCl₂]₂ (386 mg) für **47**. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Toluol gelöst und über Celite® filtriert. Kristallisation erfolgt durch Übersichten mit PE 40/60, das langsam in die Toluollösung eindiffundiert.

Edukte:	Hbeapy	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ (184.24)
	KO^tBu	C ₄ H ₉ KO (112.22)
	[Cp*RhCl₂]₂	C ₄₀ H ₆₀ Cl ₄ Rh ₂ (618.08)
	[Cp*IrCl₂]₂	C ₄₀ H ₆₀ Cl ₄ Ir ₂ (706.71)

Produkt: Cp*Rh(beapy)Cl
 C₂₂H₂₆ClN₂Rh (456.8)
Ausbeute: 367mg (0.80 mmol, 82 %)
Eigenschaften: rotoranger Feststoff
Schmp.: Zers. >200 °C

¹H-NMR (250 MHz, 297 K, CDCl₃):

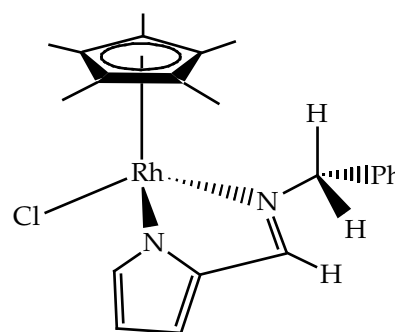
δ = 7.41 - 7.34 (m, 6H, Ph, NCH); 7.13 (s, breit, 1H, Pyrr-H⁵); 6.55 (dd, ³J = 3.8 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, Pyrr-H^{3/4}); 6.28 (dd, ³J = 3.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, Pyrr-H^{3/4}); 5.08 (dd, ²J = 17.5 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, Ph-CH_aH_b); 5.04 (dd, ²J = 17.5 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, Ph-CH_aH_b); 1.74 (s, 15H, Cp*).

CHN ber.: C 57.84, H 5.74, N 6.13

gef.: C 58.06, H 6.21, N 5.94

MS (FAB, PI - LSIMS, CH₂Cl₂) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):

456 (M, 40); 421 (M-Cl, 100).



Produkt: $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{beapy})\text{Cl}$ $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{ClIrN}_2$ (546.1)**Ausbeute:** 420 mg (0.77 mmol, 79 %)**Eigenschaften:** rotoranger Feststoff**Schmp.:** Zers. >200 °C **^1H -NMR (250 MHz, 297 K, CDCl_3):**

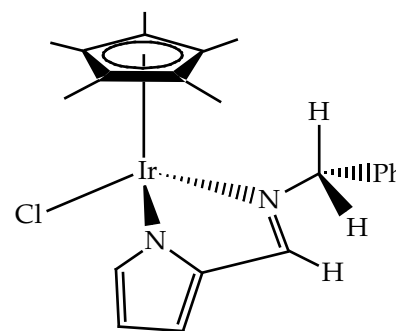
δ = 7.44 - 7.12 (m, 7H, Ph, Pyr-H⁵, NCH); 6.58 (dd, 3J = 3.8 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, Pyr-H^{3/4}); 6.30 (dd, 3J = 3.8 Hz, 4J = 1.7 Hz, 1H, Pyr-H^{3/4}); 5.10 (dd, 2J = 15.7 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, Ph-CH_aH_b); 5.02 (dd, 2J = 15.7 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, Ph-CH_aH_b); 1.72 (s, 15H, Cp*).

CHN ber.: C 48.38, H 4.80, N 5.13

gef.: C 48.65, H 5.03, N 4.89

MS (PI - LSIMS, FAB, CH_2Cl_2) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):

546 (M, 68); 411 (M-Cl, 100).



2.5.5 [MentCpNPRhCl]Cl 48

Es werden 1.00 g (1.86 mmol) diastereomerenreines ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-HMentCpNP in ein Schlenkrohr unter Stickstoff eingewogen und in abs. Isopropanol gelöst. Dazu gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 489 mg (1.84 mmol) $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Isopropanol und 156 mg (1.86 mmol) festes NaHCO_3 . Diese Mischung lässt man über Nacht bei RT rühren. Bereits kurz nach Vereinigung der Lösungen ist ein oranger Niederschlag zu beobachten, der sich aber bei längerem Rühren wieder auflöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels chromatographiert man den orangenen Komplex zur Reinigung über SiO_2 mit einer Mischung aus Petrolether:Ethylacetat = 10:1.

Edukte: HMentCpNP $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{NOP}$ (537.71)

Schmp.: 100-104 °C

 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

263.31

 NaHCO_3

84.01

Produkt: [MentCpNPRhCl]Cl

$C_{36}H_{44}Cl_2NOP$ (710.52)

Ausbeute: 1.06 g (1.48 mmol, 81 %)

Eigenschaften: oranger Feststoff

Schmp.: > 200 °C

$^1H\{^{31}P\}$ -NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

Diastereomer mit der ($R_{Rh}, L_{Ment}, S_{\alpha}$)-

Konfiguration: δ = 7.70 - 7.66

(m, Ph, 2H); 7.64 - 7.60(m, 2H, Ph);

7.57 - 7.51 (m, 1H, Ph); 7.41 - 7.13 (m, 6H, Ph, Py); 6.62 (dd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 0.7 Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$); 6.23 (m, 1H, Cp- H); 6.10 (m, 1H, Cp- H); 5.79 (dd, 3J = 7.4 Hz, 4J = 0.7 Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$); 5.64 (m, 1H, Cp- H); 5.43 (m, 1H, Cp- H); 5.23 (dt, 3J = 10.7 Hz, 3J = 4.5 Hz, 1H, OCH); 5.14 (s, 1H, Py-CH); 2.35 (m, 1H, Ment); 2.23 - 2.15 (m, 1H, Ment); 2.01 (dsept, 3J = 6.8 Hz, J = 3.0 Hz, 1H, Ment-CH(CH₃)₂); 1.86 - 1.47 (m, 3H, Ment); 1.28 (s, 3H, CH₃CCH₃); 1.21 (s, 3H, CH₃CCH₃); 1.30 - 1.10 (m, 2H, Ment); 1.02 - 0.82 (m, 1H, Ment); 1.04 (d, 3J = 6.5 Hz, 3H, Ment-CH₃); 0.92 (d, 3J = 7.1 Hz, 3H, Ment-CH₃); 0.77 (d, 3J = 7.1 Hz, 3H, Ment-CH₃).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): Diastereomer mit der ($R_{Rh}, L_{Ment}, S_{\alpha}$)-

Konfiguration: δ = 72.6 (d, J = 145 Hz, 1P); Diastereomer mit der

($S_{Rh}, L_{Ment}, R_{\alpha}$)-Konfiguration: δ = 71.3 (d, J = 145 Hz, 1P).

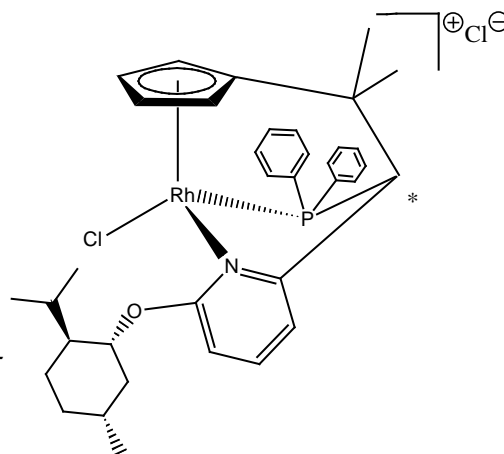
IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060 m (aromat. C-H); 2980 s, 2940 s, 2865 s (aliph. C-H); 1640 m, 1610 m, 1590 m, 1570 m (C=C, C=N); 750 m, 705 m.

CHN ber.: C 60.94, H 5.97, N 1.97

gef.: C 60.33, H 6.65, N 1.72

MS (ESI, CH₂Cl₂) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):

674 (Kation, 100).



2.5.6 [BornCpNPRhCl]Cl 49

Für die Darstellung von [BornCpNPRhCl]Cl werden äquimolare Mengen von HBornCpNP **39** (1.585 g, 2.95 mmol) und $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (779 mg, 2.96 mmol) getrennt von einander in absolutem Isopropanol gelöst und vereinigt. Zum Abfangen der entstehenden HCl gibt man NaHCO_3 (249 mg, 2.96 mmol) zu. Nach Rühren über Nacht zieht man das Lösungsmittel ab und reinigt die Verbindung durch eine Chromatographie über SiO_2 mit dem Laufmittel Petrolether:Ethylacetat = 10:1, wobei die orange Farbe des Komplexes deutlich sichtbar ist.

Edukte:	HBornCpNP	$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{NOP}$ (535.70)
	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	263.31
	NaHCO_3	84.01

Produkt: [BornCpNPRhCl]Cl

$\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{NOP}$ (708.50)

Ausbeute: 5.31g (9.88 mmol, 81 %)

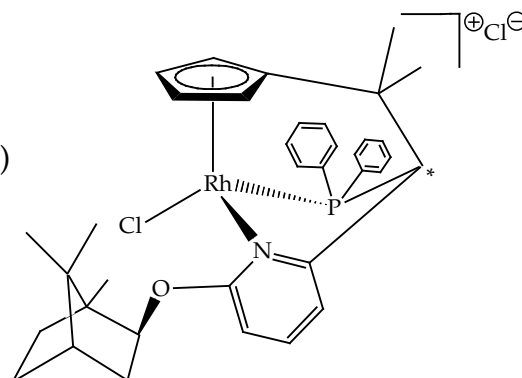
Eigenschaften: oranger Feststoff

Schmp.: 158-160 °C

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

Diastereomerengemisch 1:1,

Angabe des zweiten Diastereomers ohne Zuordnung der Konfiguration in eckigen Klammern falls die Signale getrennt beobachtet werden können: δ = 7.73 - 7.46 (m, 5H, Ph); 7.43 - 7.23 (m, 6H, Ph, Py- H^4); 6.67 (d, 3J = 7.7 Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$); 6.26 - 6.20 (m, 1H, Cp- H); 6.13 - 6.07 (m, 1H, Cp- H); 6.02 (d, 3J = 7.3 Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$); [5.86 (d, 3J = 7.7 Hz, 1H, Py- $H^{3/5}$); 5.68 (d, 3J = 1.8 Hz, 1H, Cp- H); [5.66 (d, 3J = 1.8 Hz, 1H, Cp- H); 5.46 - 5.41 (m, 1H, Cp- H); 5.08 (d, 2J = 11.4 Hz, 1H, Py- CH); [5.03 (d, 2J = 11.4 Hz, 1H, Py- CH); 5.09 - 5.02 (m, 1H, OCH); [4.89 - 4.83 (m, 1H, OCH); 2.58 - 2.41 (m, 1H, Born); 2.24 - 2.14 (m, 1H, Born); 1.86 - 1.73 (m, 2H, Born); 1.56 (s, 1H, Born); 1.44 - 0.82 (m, 17H, Born, $\text{CpC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}$).



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): Diastereomerengemisch 1:1, Angabe des zweiten Diastereomers ohne Zuordnung der Konfiguration in eckigen Klammern: $\delta = 71.65$ (d, $J_{\text{Rh-P}} = 145$ Hz, 1P); [71.47 (d, $J_{\text{Rh-P}} = 145$ Hz, 1P)].

MS (ESI, CH_2Cl_2) m/z (Zuordnung, rel. Intensität %):
672 (Kation, 47).

V Zusammenfassung

Im Verlauf dieser Arbeit wurden sowohl zweizählige Liganden als auch Dreibeinliganden und deren Rhodium- und Iridiumkomplexe dargestellt. Die Komplexverbindungen mit den zweizähligen Liganden sind labil bezüglich der Konfiguration am Zentralmetall. Ein Ziel bestand darin, die Konfiguration am Metall mit Dreibeinliganden zu fixieren.

Für kinetische Untersuchungen und für katalytische Zwecke wurden die zweizähligen Iminverbindungen Hpesa **15**, Hpepy **16** und Hbeapy **17** (Abbildung 48) hergestellt, die durch Kondensation der Aldehyde mit den Aminen zugänglich sind.

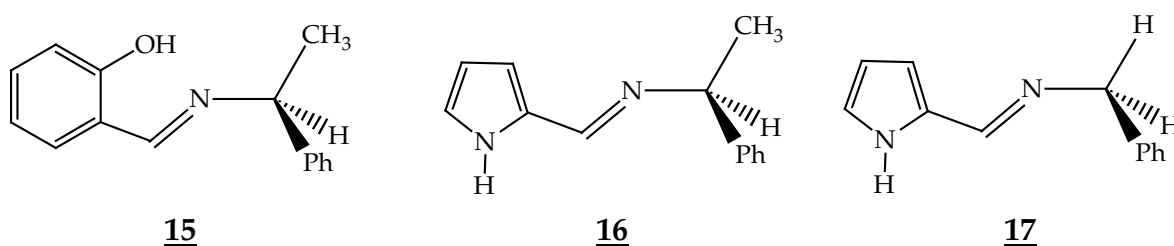


Abbildung 48: Dargestellte zweizählige Liganden.

Durch Komplexierung an die Vorstufen $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$, und $[\text{CpRhCl}_2]_2$ wurden die Metallkomplexe $\text{CpRh}(\text{pesa})\text{Cl}$ **45**, $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{pepy})\text{Hal}$ (Hal = Cl **42**, Br **43**, I **44**) und $\text{Cp}^*\text{M}(\text{beapy})\text{Cl}$ (M = Rh **46**, Ir **47**) synthetisiert (Abbildung 49). Von allen Verbindungen konnte die Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Mittels kinetischer Untersuchungen unter Zuhilfenahme der ^1H -NMR-Spektroskopie wurden die Epimerisierungsgeschwindigkeiten von **42**, **44** und **45** ermittelt.

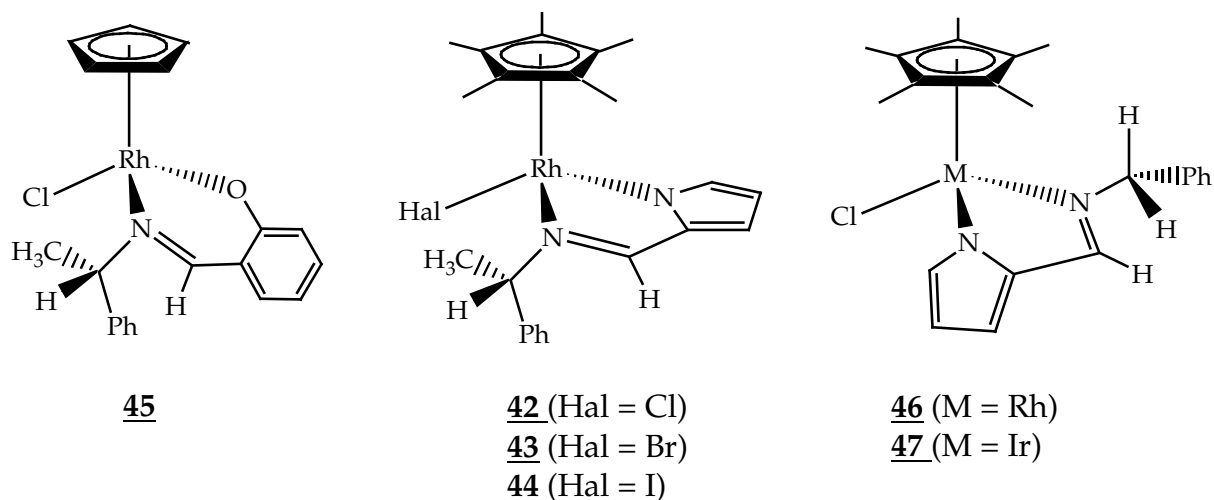


Abbildung 49: Komplexe mit zweizähligen N,O- und N,N-Liganden.

Durch zeitabhängige Integration geeigneter ^1H -NMR-Signale wurden die Halbwertszeiten für die Epimerisierung von 42 (2.7 min bei $-36\text{ }^\circ\text{C}$) und 44 (40.8 min bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$) gemessen. Über eine Koaleszenzmessung wurde die Halbwertszeit für 45 (9.2 ms bei $11.3\text{ }^\circ\text{C}$) bestimmt.

Um die Konfiguration am Zentralmetall kontrollieren zu können, muss man von zweizähligen auf Dreibeinliganden wechseln. Zu diesem Zweck wurden die Liganden HCpNP 25, HMENTCpNP 38 und HBORNcPcNP 39 synthetisiert (Abbildung 50). Die drei möglichen Koordinationsstellen sind der Cp-Ring, das Phosphor- und das Stickstoffatom.

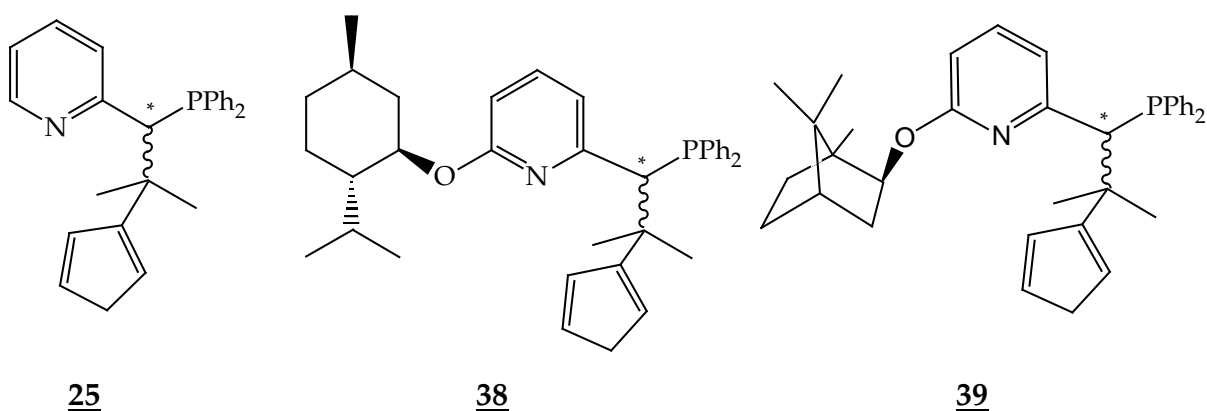


Abbildung 50: Dargestellte Dreibeinliganden.

Im Laufe der Synthese dieser Liganden entsteht an der α -Position zum Pyridinring ein neues Chiralitätszentrum. Es bilden sich entweder Enantiomere für 25 oder jeweils zwei Diastereomere für 38 und 39, von denen ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-HMentCpNP 38 isoliert und charakterisiert werden konnte. Der Ligand bestimmt durch seine vorgegebene Konfiguration die Konfiguration am Metall.

Bei Komplexierung von ($L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-38 an Rhodium(III) entsteht der Halbsandwichkomplex ($R_{\text{Rh}}, L_{\text{Ment}}, S_{\alpha}$)-48. Aufgrund der räumlichen Anordnung der Bindungsstellen des Liganden kann nur ein Diastereomer mit fixierter Metallkonfiguration entstehen – es wird die (R_{Rh})-Konfiguration induziert.

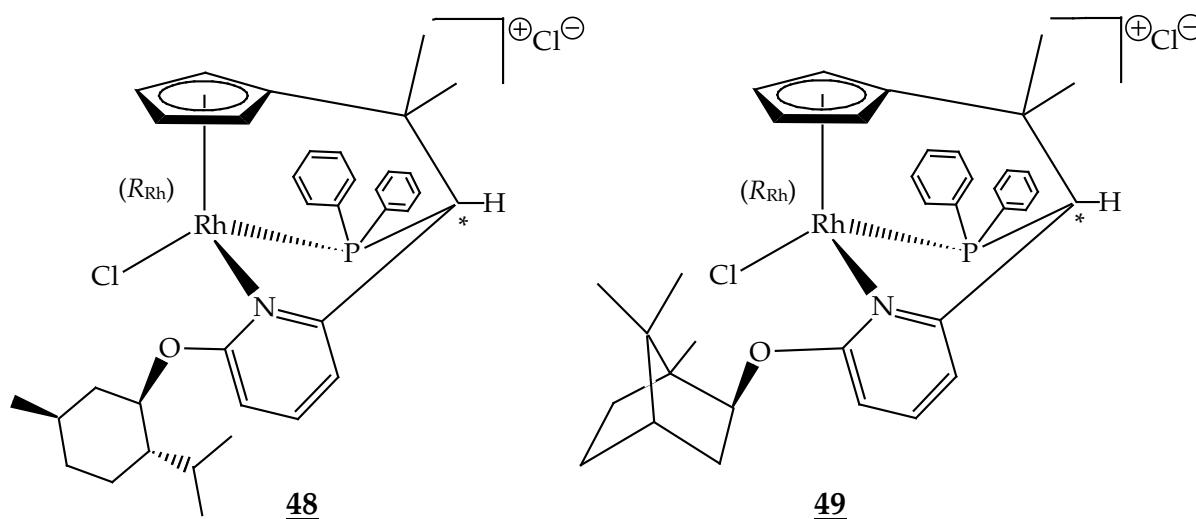


Abbildung 51: Komplexe mit Dreibeinliganden.

Um eine Vergleichbarkeit mit zweizähnigen Chelatliganden herstellen zu können, wurde der Ligand MentⁱPrNP 40 sowie zur besseren Handhabung die Boran-geschützte Verbindung MentⁱPrNP·BH₃ 41 synthetisiert. Die Diastereomere dieser Liganden zu trennen gelang aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften von 40 und 41 bisher nicht.

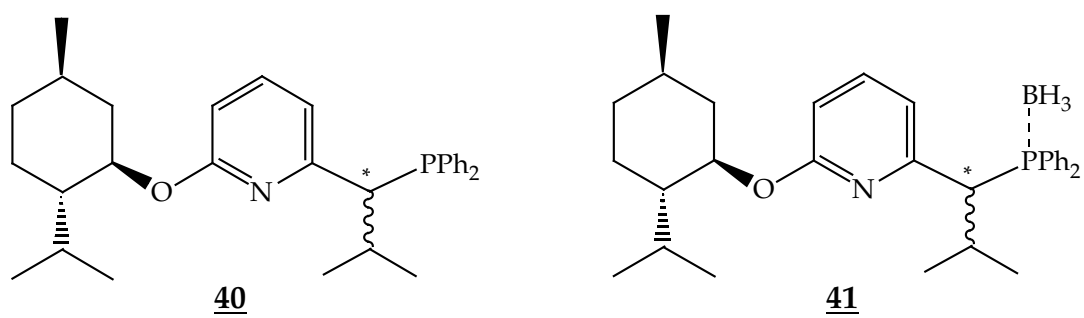


Abbildung 52: Zweizählige N,P-Liganden.

VI Anhang

1 Bis(2-dimethylamino-6-methylpyridin-5-yl)methan 54

1.1 Synthese

Im Laufe dieser Arbeit wurde versucht, 2-Amino-6-methylpyridin zu methylieren, um die Basizität der Aminofunktion zu erhalten, aber deren Reaktivität zu vermindern. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde nach einer allgemeinen Methylierungsvorschrift mit Ameisensäure und Formaldehyd umgesetzt. Dazu werden 22.14 g (20.47 mmol) 2-Amino-6-methylpyridin unter Eiskühlung zu einer Mischung von 47.8 ml (57.49 g) Ameisensäure (98-100 %ig) und 44.35 ml Formaldehydlösung (37 %ig) gegeben. Anschließend wird 8 h auf 95 °C erhitzt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird sie mit NaOH alkalisch gemacht und mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Es entsteht ein Substanzgemisch. Nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgt eine Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum bis 210 °C. Es ist durchaus möglich, dass das Erwärmen auf hohe Temperaturen ein wichtiger Schritt bei der Synthese der Verbindung 54 ist. Durch eine Chromatographie über SiO₂ mit dem Laufmittel EE/CH₂Cl₂/MeOH = 10:1:1 kann als erste Zone (R_f = 0.75) das bisher unbekannte 54 isoliert werden. Die Ausbeuten sind unter den genannten Bedingungen mit 2.5 % noch verbesserungswürdig.

1.2 NMR-Spektren

Das ^1H -NMR-Spektrum der isolierten Verbindung war nicht mit dem gewünschten dimethylierten Produkt vereinbar. Zum einen waren nur noch zwei Pyridinprotonen vorhanden und zum anderen taucht bei 3.67 ppm ein Singulett mit dem Integral eins auf. Es muss sich folglich um ein Bispyridin-Derivat handeln, dessen Aminogruppen methyliert wurden. Die Auswertung der ^1H -NMR-Daten der Verbindung in CDCl_3 bei 250 MHz ergibt: $\delta = 6.98$ (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1H, Py-H^4); 6.28 (d, $^3J = 8.7$, 1H, PyH^3); 3.67 (s, 1H, Brücke); 3.05 (s, 6H, NMe_2); 2.36 (s, 3H, CH_3).

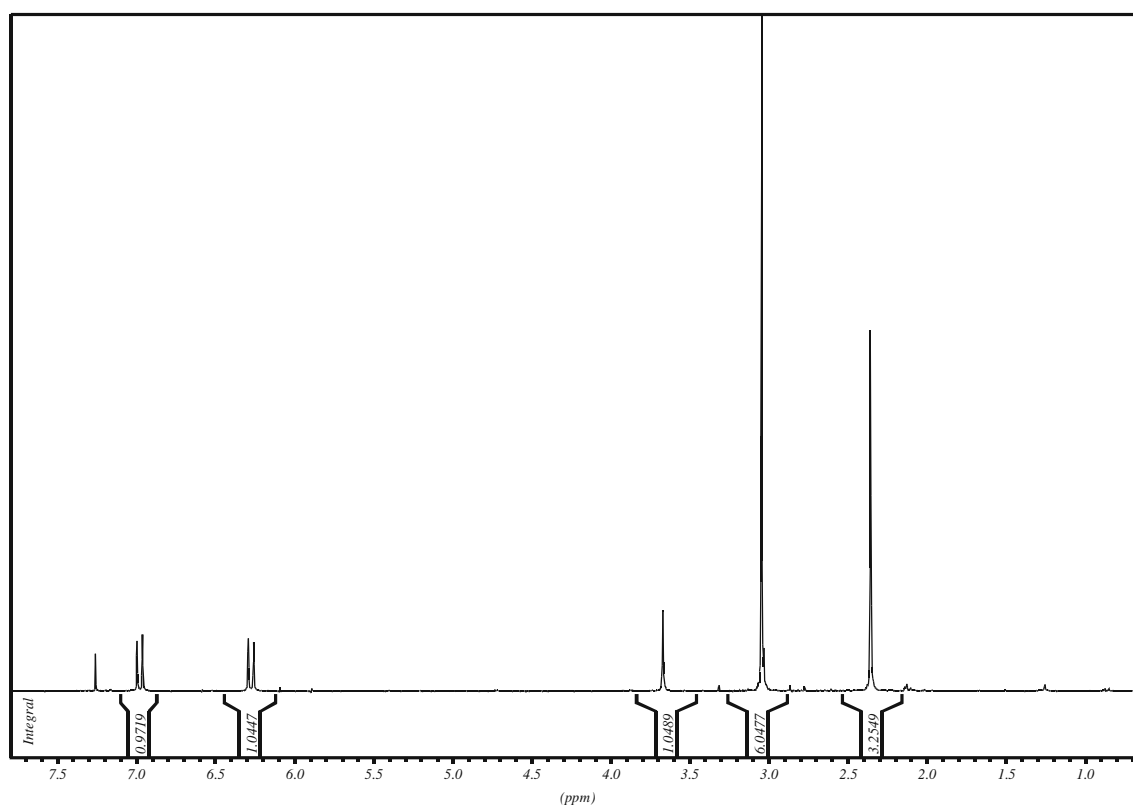


Abbildung 53: ^1H -NMR-Spektrum der unbekannten Verbindung, CDCl_3 , 250 MHz.

Massenspektroskopische Untersuchungen (PI - EIMS, 70 eV) liefern bei 284 den Molekülpeak (100 % der Intensität). Die Verbindung besitzt einen Schmelzpunkt von 104 °C und siedet im Ölpumpenvakuum bei 150 °C.

1.3 Kristallstruktur

Durch Lösung der Verbindung in Pentan und Kristallisation bei $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnten einkristalline, gelbe Prismen erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Das Ergebnis entspricht der Auswertung der NMR-Untersuchung. Während der Reaktion erfolgt neben der Methylierung der Aminogruppe eine Verknüpfung von zwei Pyridinringen über eine CH_2 -Gruppe.

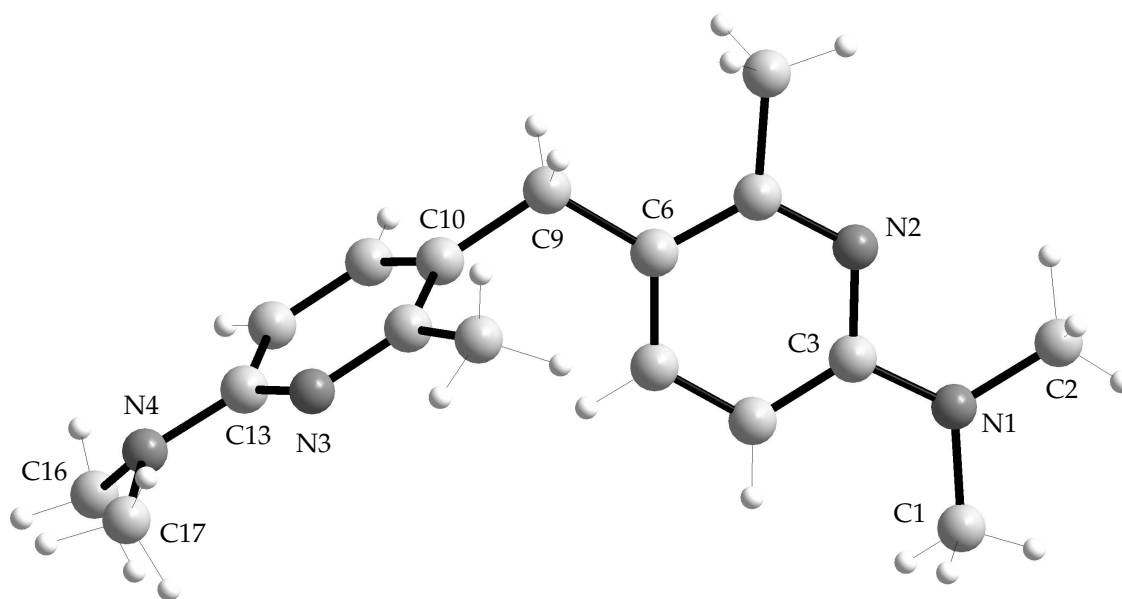


Abbildung 54: Kristallstruktur von Bis(2-dimethylamino-6-methylpyridin-5-yl)methan 54.

In den Tabellen 24 und 25 sind die wichtigsten Strukturparameter von Bis(2-dimethylamino-6-methylpyridin-5-yl)methan 54 zusammengefasst. Alle Bindungslängen und -winkel liegen in den üblichen Bereichen.

Abstand [\AA]		Abstand [\AA]	
N1-C1	1.432(2)	N4-C16	1.446(6)
N1-C2	1.441(2)	N4-C17	1.432(0)
N1-C3	1.371(10)	N4-C13	1.376(1)
C9-C6	1.516(11)	C9-C10	1.505(2)

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen von 54.

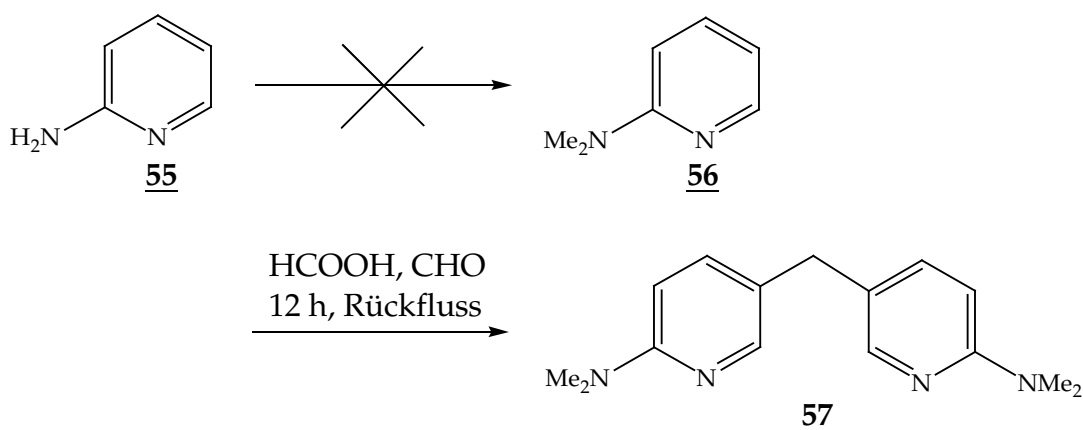
	Winkel [°]		Winkel [°]
C1-N1-C2	118.19(0)	C16-N4-C17	115.17(0)
C2-N1-C3	120.14(1)	C17-N4-C13	117.99(0)
C3-N1-C1	119.45(1)	C13-N4-C16	119.04
C10-C9-C6	114.94		

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungswinkel von 54.

Der Winkel am verbrückenden Kohlenstoffatom ist mit 114.94° gegenüber dem Tetraederwinkel etwas aufgeweitet, was auf einen größeren sterischen Anspruch der Pyridinsubstituenten im Vergleich zum Wasserstoff zurückzuführen ist.

1.4 Zusammenfassung

Nach der Aufklärung der Struktur der unbekannten Verbindung wurde eine Literaturrecherche zu diesem Thema durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die Verknüpfung von zwei Pyridinringen auf diesem Weg nicht neu war.⁶⁰ Tschitschibabin, der sich viel mit Pyridinverbindungen beschäftigt hat, beobachtete bei einem ähnlichen Versuch, nämlich der Methylierung von α -Aminopyridin 55 ebenfalls eine Dimerisierung. Es entsteht nicht das erwartete, am Stickstoff dimethylierte, Produkt 56, sondern die zweikernige Verbindung 57 (Schema 28).

Schema 28: Synthese von Tetramethyldiamino-dipyridylmethan 57.

Durch Destillation unter vermindertem Druck (11 Torr) wurde 57 bei einer Übergangstemperatur von 252-254 °C isoliert. Durch Optimierung der Bedingungen konnte die Ausbeute auf 63.4 % gesteigert werden. Trotz dieser einfachen und kostengünstigen Verknüpfung zweier Pyridinringe wird diese Reaktion bisher präparativ nicht weiter genutzt.

1 Kristallographische Daten

Die Vermessung der Kristalle erfolgte durch Herrn Dr. M. Zabel und Herrn A. Dietrich in der Zentralen Analytik der Universität Regensburg. Es wurden ein STOE-IPDS-Diffraktometer (Mo-K α -Strahlung und Graphit-Monochromator) und ein Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer (Cu-K α -Strahlung und Graphit-Monochromator) verwendet. Die Strukturlösungen erfolgten mit den Programmen SIR-97 und SHELXL97.⁶¹

2.1 Kristallstrukturdaten von HCpNP 25

Summenformel	C ₂₆ H ₂₅ NP
Molmasse [g mol ⁻¹]	382.44
Farbe und Habitus	farblose Prismen
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.60 x 0.24 x 0.14
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 2 ₁ /c
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	15.9797(15), 6.3303(4), 20.9306(17)
α, β, γ [°]	90, 98.511(10), 90
Z, V [Å ³], d _{ber} [g cm ⁻³]	4, 2093.9(3), 1.213
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.142
F(000)	812
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	1.97 - 25.70
Index-Bereich	$-19 \leq h \leq 19, -7 \leq k \leq 7, -25 \leq l \leq 25$

Gemessene Reflexe, unabhängig	16127, 3973
Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^3$]	max. 0.473, min. -0.314
Qualität des Fits für F^2	0.924
R_1 , ωR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0449, 0.1131
R_1 , ωR_2 (alle Daten)	0.0666, 0.1218
Absorptionskorrektur	keine
Flack-Index der absoluten Struktur	keiner

2.2 Kristallstrukturdaten von $[(\text{NMe}_2\text{pea}-\text{H})\text{Pd}(\text{HCpNP})]\text{PF}_6$ **33**

Summenformel	$2(\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{PPd})$, $2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$, $2(\text{F}_6\text{P})$
Molmasse [g mol^{-1}]	1708.27
Farbe und Habitus	gelbe Prismen
Kristallgröße [$\text{mm} \times \text{mm} \times \text{mm}$]	0.30 x 0.20 x 0.08
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P1
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	10.7999(9), 11.1133(9), 16.4442(13)
α, β, γ [$^\circ$]	88.448(10), 89.082(10), 85.726(10)
Z, V [\AA^3], d_{ber} [g cm^{-3}]	1, 1967.3(3), 1.442
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.615
$F(000)$	878
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [$^\circ$]	2.19 - 26.76
Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe, unabhängig	30524, 15478 ($R_{\text{int}} = 0.0452$)
Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^3$]	max. 0.942, min. -0.343
Qualität des Fits für F^2	0.978
R_1 , ωR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0326, 0.0755
R_1 , ωR_2 (alle Daten)	0.0371, 0.0768
Absorptionskorrektur	keine
Flack-Index der absoluten Struktur	-0.03(1)

2.3 Kristallstrukturdaten von HMentCpNP 38

Summenformel	C ₃₆ H ₄₄ NOP
Molmasse [g mol ⁻¹]	537.69
Farbe und Habitus	farblose Plättchen
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.36 x 0.34 x 0.08
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I 2
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	11.1441(6), 8.1570(4), 8.1570(4)
α, β, γ [°]	90, 94.988(7), 90
Z, V [Å ³], d _{ber} [g cm ⁻³]	4, 3192.3(3), 1.119
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.113
F(000)	1160
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	1.97 - 25.80
Index-Bereich	-13 ≤ h ≤ 13, -9 ≤ k ≤ 9, -43 ≤ l ≤ 42
Gemessene Reflexe, unabhängig	18814, 6079 (R _{int} = 0.0492)
Restelektronendichte [e Å ³]	max. 0.338, min. -0.155
Qualität des Fits für F ²	0.949
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0363, 0.0826
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0448, 0.0855
Absorptionskorrektur	keine
Flack-Index der absoluten Struktur	0.06(7)

2.4 Kristallstrukturdaten von Cp*Rh(pepy)Br 43

Summenformel	C ₂₃ H ₂₈ BrN ₂ Rh
Molmasse [g mol ⁻¹]	515.28
Farbe und Habitus	rote Prismen
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.24 x 0.10 x 0.06
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁

Gitterkonstanten	a, b, c [Å]	7.6165(4), 11.2156(6), 24.9561(15)
	α, β, γ [°]	90, 90, 90
Z, V [Å ³], d _{ber} [g cm ⁻¹]		4, 2131.84(17), 1.605
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]		2.69
F(000)		1040
Messtemperatur [K]		173(1)
Messbereich Θ [°]		2.44 - 25.77
Index-Bereich		$-9 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 13, -30 \leq l \leq 30$
Gemessene Reflexe, unabhängig		27987, 4068 ($R_{\text{int}} = 0.0579$)
Restelektronendichte [e Å ³]		max. 0.529, min. -0.240
Qualität des Fits für F ²		0.996
R ₁ , ωR_2 [I > 2 σ (I)]		0.0220, 0.0480
R ₁ , ωR_2 (alle Daten)		0.0258, 0.0488
Absorptionskorrektur		numerisch
Flack-Index der absoluten Struktur		-0.01(1)

2.5 Kristallstrukturdaten von Cp*Rh(pepy)I 44

Summenformel	C ₂₃ H ₂₈ IN ₂ Rh
Molmasse [g mol ⁻¹]	562.28
Farbe und Habitus	rote Prismen
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.60 x 0.16 x 0.10
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P2 ₁ P2 ₁ P2 ₁
Gitterkonstanten	a, b, c [Å]
	α, β, γ [°]
Z, V [Å ³], d _{ber} [g cm ⁻¹]	4, 2204.6(2), 1.694
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.18
F(000)	1112
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	2.42 - 25.73

Index-Bereich	$-9 \leq h \leq 8, -13 \leq k \leq 13, -31 \leq l \leq 31$
Gemessene Reflexe, unabhängig	17360, 4170 ($R_{\text{int}} = 0.0403$)
Restelektronendichte [$\text{e } \text{\AA}^3$]	max. 0.719, min. -0.326
Qualität des Fits für F^2	1.042
$R_1, \omega R_2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0184, 0.0457
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	0.0195, 0.0461
Absorptionskorrektur	numerisch
Flack-Index der absoluten Struktur	-0.03(2)

2.6 Kristallstrukturdaten von CpRh(pesa)Cl 45

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClINORh}$
Molmasse [g mol^{-1}]	427.72
Farbe und Habitus	braune Prismen
Kristallgröße [$\text{mm} \times \text{mm} \times \text{mm}$]	$0.31 \times 0.12 \times 0.06$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P 2_1$
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	12.3696(13), 10.5226(9), 14.7016(17)
α, β, γ [$^\circ$]	90, 111.677(12), 90
Z, V [\AA^3], d_{ber} [g cm^{-3}]	4, 1778.2(3), 1.598
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	1.12
$F(000)$	864
Messtemperatur [K]	297(2)
Messbereich Θ [$^\circ$]	1.85 - 25.84
Index-Bereich	$-15 \leq h \leq 15, -12 \leq k \leq 12, -18 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe, unabhängig	2176, 6770 ($R_{\text{int}} = 0.0714$)
Restelektronendichte [$\text{e } \text{\AA}^3$]	max. 0.795, min. -2.76
Qualität des Fits für F^2	0.894
$R_1, \omega R_2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0392, 0.0761
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	0.0631, 0.0812
Absorptionskorrektur	numerisch
Flack-Index der absoluten Struktur	0.01(4)

2.7 Kristallstrukturdaten von Cp*Rh(beapy)Cl 46

Summenformel	C ₂₂ H ₂₆ ClN ₂ Rh
Molmasse [g mol ⁻¹]	456.81
Farbe und Habitus	rote Stäbchen
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.58 x 0.14 x 0.06
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P c c n
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	7.7632(4), 21.8151(13), 26.6522(13)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
Z, V [Å ³], d _{ber} [g cm ⁻¹]	8, 4513.7(4), 1.344
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.88
F(000)	1872
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	2.48 - 25.83
Index-Bereich	-9 ≤ h ≤ 8, -26 ≤ k ≤ 26, -32 ≤ l ≤ 32
Gemessene Reflexe, unabhängig	34559, 4333 (R _{int} = 0.0807)
Restelektronendichte [e Å ³]	max. 0.755, min. -0.334
Qualität des Fits für F ²	0.943
R ₁ , ωR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0349, 0.0622
R ₁ , ωR ₂ (alle Daten)	0.0838, 0.0744
Absorptionskorrektur	keine
Flack-Index der absoluten Struktur	keiner

2.8 Kristallstrukturdaten von Cp*Ir(beapy)Cl 47

Summenformel	C ₂₂ H ₂₆ ClIrN ₂
Molmasse [g mol ⁻¹]	546.12
Farbe und Habitus	orange Prismen
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.60 x 0.38 x 0.36
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P c c n
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	7.8444(3), 21.7956(11), 26.3499(17)

α, β, γ [°]	90, 90, 90
Z, V [Å ³], d_{ber} [g cm ⁻¹]	8, 4505.1(4), 1.610
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.05
F(000)	2128
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	2.43 - 25.79
Index-Bereich	$-8 \leq h \leq 8, -26 \leq k \leq 26, -32 \leq l \leq 32$
Gemessene Reflexe, unabhängig	59960, 4122 ($R_{\text{int}} = 0.0579$)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	max. 1.233, min. -0.520
Qualität des Fits für F^2	1.224
$R_1, \omega R_2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0310, 0.0769
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	0.0350, 0.0789
Absorptionskorrektur	numerisch
Flack-Index der absoluten Struktur	keiner

2.9 Kristallstrukturdaten von Bis(2-dimethylamino-6-methylpyridin-5-yl)methan 54

Summenformel	C ₁₇ H ₂₄ N ₄
Molmasse [g mol ⁻¹]	284.4
Farbe und Habitus	gelbe Prismen
Kristallgröße [mm x mm x mm]	0.40 x 0.18 x 0.16
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 2 ₁ /c
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	11.0348(11), 7.7854(5), 19.1656(19)
α, β, γ [°]	90, 102.505(12), 90
Z, V [Å ³], d_{ber} [g cm ⁻¹]	4, 1607.5(3), 1.175
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.072
F(000)	616
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	2.18 - 25.79
Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 13, -9 \leq k \leq 9, -23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe, unabhängig	21668, 2970

Restelektronendichte [$\text{e } \text{\AA}^3$]	max. 0160, min. -0.155
Qualität des Fits für F^2	0.767
$R_1, \omega R_2$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0470, 0.1014
$R_1, \omega R_2$ (alle Daten)	0.1040, 0.1151
Absorptionskorrektur	keine
Flack-Index der absoluten Struktur	keiner

3 Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
ber.	berechnet
br	breit (NMR-Spektroskopie)
BuLi	Butyllithium
Cp	Cyclopentadienyl-
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
d. Th.	Der Theorie, prozentuale Ausbeute bezogen auf das im Unterschuss eingesetzte Edukt
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Dublett vom Dublett (NMR-Spektroskopie)
de	diastereomeric excess (Diastereomerenüberschuss)
dt	Dublett vom Triplet (NMR-Spektroskopie)
ee	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
EE	Ethylacetat
EI	Electron Impact (Massenspektroskopie)
E _{inv}	Inversionsenergie
ESI	Electron Spray Ion (Massenspektroskopie)
Et ₂ O, Ether	Diethylether
gef.	gefunden
h	Stunden
HPLC	High performance liquid chromatography, Hochdruckflüssigkeitschromatographie
HV	Hochvakuum (10 ⁻³ mbar)
iPr	Isopropyl
IR	Infrarot-Spektroskopie
KO ^t Bu	Kalium-tert-butylat
L	Ligand
M	molar [mol/l]

m	mittel (IR-Spektroskopie)
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
M	Metall
Me	Methyl
min	Minuten
MS	Massenspektroskopie
nJ	Kopplungskonstante (n = Anzahl der Bindungen zwischen den Kernen)
ÖV	Ölpumpenvakuum (0.5 mbar)
PE	Petrolether 40/60
Pea	1-Phenylethylamin
PI	positive Ion
Ph	Phenyl
Pyrr	Pyrrolring
RT	Raumtemperatur
s	stark (IR-Spektroskopie)
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
s	Sekunde
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
t	Triplett (NMR-Spektroskopie)
TMS	Tetramethylsilan
w	schwach (IR-Spektroskopie)
Zers.	Zersetzung
δ	chemische Verschiebung in ppm relativ zum Tetramethylsilan-Signal

VII Literaturverzeichnis

- ¹ R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 385.
- ² a) R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Experientia* **1956**, 12, 81;
b) V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 567.
- ³ H. Brunner, *Rechts oder links – in der Natur und anderswo*, Weinheim, Wiley-VCH, **1999**.
- ⁴ E. Ruch, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 65.
- ⁵ C. Lecompte, Y. Dusauroy, J. Protas, J. Tirouflet, A. Dormond, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, 67.
- ⁶ H. Brunner, *Enantiomer* **1997**, 2, 133.
- ⁷ H. Brunner, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 382.
- ⁸ H. Brunner, E. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, P53.
- ⁹ H. Brunner, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1194.
- ¹⁰ a) S. Attar, J.H. Nelson, J. Fischer, A. de Cian, J.-P. Sutter, M. Pfeffer, *Organometallics* **1995**, 14, 4559;
b) S. Attar, V.J. Cattalano, J.H. Nelson, *Organometallics* **1996**, 15, 2932;
c) N. Gül, J.H. Nelson, *Polyhedron* **1999**, 18, 1835;
d) H.D. Hansen, K. Maitra, J.H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2150;
e) N. Gül, J.H. Nelson, *Organometallics* **1999**, 18, 709.
- ¹¹ M.L. Loza, J. Parr, A.M.Z. Slawin, *Polyhedron* **1997**, 16, 2321.
- ¹² a) H. Brunner, A. Köllnberger, T. Burgemeister, M. Zabel, *Polyhedron* **2000**, 19, 1519;
b) A. Köllnberger, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **1999**.
- ¹³ H. Brunner, T. Zwack, *Organometallics* **2000**, 19, 2423.
- ¹⁴ H. Brunner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 905.
- ¹⁵ W.S. Knowles, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 222.
- ¹⁶ C. Laue, G. Schröder, D. Arlt (Bayer AG), *Eur. Pat.* 529444, **1993**.
- ¹⁷ A. Mortreux, R. Petit in *Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions* (Hrsg.: W.R. Moser, D.W. Slocum), *Am. Chem. Soc.*, Washington, D. C., **1992**, 261.
- ¹⁸ H. Brunner in *Homogenous Transition Metal Catalyzed Reactions* (Hrsg. W.R. Moser, D.W. Slocum), *Am. Chem. Soc.*, Washington, D. C., **1992**, 143.

- ¹⁹ L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 942.
- ²⁰ H. B. Kagan, M. Sasaki in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: F.R. Hartley), Wiley, Chichester, **1990**, 51.
- ²¹ a) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1970**, 172, 232;
b) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, *Chem. Eng. News* 48, **1970**, 29, 41;
c) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, *Chem. Eng. News* 50, **1972**, 6, 4;
d) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, *CHEMTECH* **1972**, 2, 590;
e) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, 214, 119;
f) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, *Adv. Chem. Ser.* **1974**, 132, 274;
g) W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, D.J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2567.
- ²² U. Knof, A. von Zelewsky, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 312; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 302.
- ²³ K. Onitsuka, Y. Ajioka, Y. Matsushima, S. Takahashi, *Organometallics* **2001**, 20, 3274.
- ²⁴ Y. Kataoka, A. Shibahara, Y. Saito, T. Yamagata, K. Tani, *Organometallics* **1998**, 20, 4338.
- ²⁵ Y. Kataoka, Y. Iwato, T. Yamagata, K. Tani, *Organometallics* **1999**, 26, 5423.
- ²⁶ Y. Kataoka, Y. Iwato, A. Shibahara, T. Yamagata, K. Tani, *Chem. Commun.* **2000**, 841.
- ²⁷ Y. Kataoka, A. Shibahara, T. Yamagata, K. Tani, *Organometallics* **2001**, 20, 2431.
- ²⁸ B. Therrien, R. Ward, *Angew. Chem.* **1999**, 3, 418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 405.
- ²⁹ B. Therrien, A. König, R. Ward, *Organometallics* **1999**, 18, 1565.
- ³⁰ J. Vogelgesang, A. Frick, G. Huttner, P. Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 949.
- ³¹ a) J. Karas, G. Huttner, K. Heinze, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 405;
b) J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 697;
c) J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 129, 45.
- ³² H. Brunner, C. Valério, M. Zabel, *New J. Chem.* **2000**, 24, 275.
- ³³ D. Mijolović, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2001**.
- ³⁴ a) J. Klankermayer, *Dissertation*, Universität Regensburg **2001**;
b) T. Zwack, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2002**.
- ³⁵ D. Carmona, F.J. Lahoz, L.A. Oro, M.P. Lamata, F. Viguri, E. San José, *Organometallics* **1996**, 15, 2961.
- ³⁶ P.W. Atkins, „Physikalische Chemie“, VCH, Weinheim **1990**, 710.
- ³⁷ H. Brunner, H.-D. Schindler, *Z. Naturforsch.* **1971**, 26b, 1220.
- ³⁸ R.B. Jordan, „Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen“, Teubner, Stuttgart **1994**, 84ff.
- ³⁹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1991**, 88ff.
- ⁴⁰ A. Jaeschke, H. Muensch, H.G. Schmid, H. Friebohn, A. Mannschreck, *J. Mol. Spectr.* **1969**, 31, 14.
- ⁴¹ a) A.P. Terentev, F.M. Potapov, *J. Gen. Chem. USSR* **1958**, 28, 1220;
b) H.E. Smith, S.L. Cook, M.E. Warren Jr., *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 2265.
- ⁴² a) I. Bernal, G.M. Reisner, H. Brunner, G. Riepl, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 103, 179;
b) H. Brunner, G. Riepl, R. Benn, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 93.

- ⁴³ a) F.H. Case, T.J. Kasper, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5842;
b) R.J. Maier, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2001**.
- ⁴⁴ W. Knebel, R.J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, 7, 713.
- ⁴⁵ a) M. Alvarez, N. Lugan, R. Mathieu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2755;
b) H. Yang, M. Alvarez-Gressier, N. Lugan, R. Mathieu, *Organometallics* **1997**, 16, 1401.
- ⁴⁶ a) A.C. Cope, E.C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 909;
b) A.C. Cope, R.W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3272;
c) A.C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 3929.
- ⁴⁷ A. Apfelbacher, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2000**.
- ⁴⁸ a) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Kano, K. Tani, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4301;
b) N.K. Roberts, S.B. Wild, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 2015;
c) S.B. Wild, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 166, 291.
- ⁴⁹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 5. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- ⁵⁰ E.E. Turner, M.M. Harris, *Quart. Rev.* **1947**, 1, 299.
- ⁵¹ R. Oeschey, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1995**.
- ⁵² a) H.B. Kagan, M. Tahar, J.-C. Fiaud, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5959;
b) H. Brunner, M. Janura, *Synthesis* **1998**, 45;
c) H. Brunner, D. Mijolovic, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 346.
- ⁵³ C. Zettler, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2002**.
- ⁵⁴ a) S. Hashiguchi, A. Fuji, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7562;
b) K.J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fuji, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 285.
- ⁵⁵ a) H. Frauenrath, T. Philipps, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 274;
b) H. Brunner, M. Prommesberger, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 3231.
- ⁵⁶ M. Weber, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2002**.
- ⁵⁷ S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, *Einführung in die apparativen und spektroskopischen Methoden der organischen Chemie*, Regensburg, Würzburg, **1994**.
- ⁵⁸ Organikum, 20. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- ⁵⁹ WIN-NMR, Version 6.2.0.0, Bruker Daltonik GmbH, **2000**.
- ⁶⁰ A.E. Tschitschibabin, I.L. Knunjanz, *Chem. Ber.* **1929**, 62, 3050.
- ⁶¹ a) A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343;
b) G.M. Sheldrick, SHELXL97, Universität Göttingen, **1997**.